

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

143 209

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

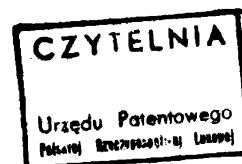
Zgłoszono: 83 06 24 (P. 242 679)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 01 16

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

Int. Cl.⁴ C07C 31/20



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: The Halcon SD Group, Inc., Nowy Jork
Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób wytwarzania glikolu etylenowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania glikolu etylenowego z wodnego roztworu tlenku etylenu na drodze reakcji tlenku etylenu z dwutlenkiem węgla, prowadzonej w obecności katalizatora procesu karbonizacji i powodującej wytwarzanie węglanu etylenu.

Znany jest proces ekstrahowania tlenku etylenu dwutlenkiem węgla w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w stanie nadkrytycznym, a z opisu patentowego PRL nr 137366 znany jest sposób wytwarzania węglanu etylenu na drodze reakcji tlenku etylenu z dwutlenkiem węgla. Zgodnie z wynalazkiem, łączy się te oba znane procesy z reakcją hydrolizy węglanu etylenu do glikolu etylenowego i z wodnego roztworu tlenku etylenu, takiego jak wytwarzany przez utlenianie etylenu, otrzymuje się z dobrą wydajnością glikol etylenowy w ramach połączanego procesu, w którym występuje efekt synergistyczny. Reakcja wytwarzania węglanu etylenu zachodzi ze szczególnie dobrą wydajnością wtedy, gdy tlenek etylenu został wyekstrahowany dwutlenkiem węgla, ponieważ połączony strumień, nawet zawierający małą ilość wody, można kierować jako produkt wyjściowy do reakcji wytwarzania węglanu etylenu bezpośrednio, albo po częściowym oddzieleniu dwutlenku węgla. Węglan etylenu, będący produktem tej reakcji, można przeprowadzać drogą hydrolizy w glikol etylenowy z wydajnością lepszą od uzyskiwanej przy stosowaniu tlenku etylenowego, z którego powstaje więcej wyższych glikoli. Zaletą tego procesu jest również to, że katalizator stosowany podczas karbonizacji dwutlenkiem węgla stosuje się również w reakcji hydrolizy.

Zgodnie z wynalazkiem, glikol etylenowy wytwarza się w ten sposób, że:

- tlenek etylenu ekstrahuje się z wodnego roztworu dwutlenkiem węgla w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w stanie nadkrytycznym,
- dwutlenek węgla o dużej zawartości tlenku etylenu kontaktuje się z katalizatorem procesu karbonizacji i prowadząc reakcje w obecności małej ilości zaabsorbowanej wody wytwarza się węglan etylenu, po czym
- do zawierającego katalizator strumienia o dużej zawartości węglanu etylenu dodaje się wodę i w obecności katalizatora procesu karbonizacji hydrolizuje węglan etylenu, wytwarzając glikol etylenowy i dwutlenek węgla, a następnie
- ze strumienia zawierającego glikol etylenowy usuwa się dwutlenek węgla i zwraca go do wspomnianego wyżej procesu ekstrakcji, prowadzonego w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w stanie nadkrytycznym i

- (e) oddziela wytworzony glikol etylenowy od usuwanego strumienia oraz
(f) odzyskuje się katalizator i zwraca go do reakcji karbonizacji.

Główną masę nadmiaru dwutlenku węgla, stosowanego do absorbowania tlenu etylenu, korzystnie usuwa się przed etapem karbonizacji, ale można ją też usuwać później. Ekstrakcję tlenu etylenu można prowadzić pod ciśnieniem około 343–2940 kPa, w temperaturze około 0–100°C. Reakcję karbonizacji można prowadzić w temperaturze około 20–90°C, dobranej tak, aby pomimo obecności wody zaabsorbowanej podczas etapu ekstrakcji ograniczyć możliwie najbardziej wytwarzanie glikolu etylenowego aż do chwili rozpoczęcia etapu hydrolizy. Jako katalizator można stosować co najmniej jeden z takich związków jak organiczne czwartorzędowe halogenki amoniowe lub fosfoniowe, organiczne halogenki sulfoniowe i organiczne halogenki styboniowe. Katalizator stosuje się w stosunku molowym do tlenu etylenu wynoszącym od około 0,01:1 do 0,15:1. Hydrolizę węglanu etylenu do glikolu etylenowego można prowadzić w temperaturze 90–200°C, przy molowym stosunku wody do węglanu etylenu wynoszącym około 1–100, korzystnie 1,1–20, a zwłaszcza 1,1–2,5. W procesie prowadzonym zgodnie z wynalazkiem uzyskuje się wyższą wydajność procentową glikolu monoetylenowego niż w przypadku bezpośredniej hydrolizy tlenu etylenu. Po hydrolizie wytworzone glikole mono- i dwuetylenowe można oddzielać od wyżej wrzących produktów ubocznych i katalizatora karbonizacji stosując kolejne etapy destylacji.

Poniżej opisano proces według wynalazku w odniesieniu do rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat tego procesu, a fig. 2 schemat przepływowy urządzenia, stosowanego w korzystnym wariantcie procesu według wynalazku.

Tlenek etylenu zwykle wytwarza się przez utlenianie etylenu w fazie gazowej cząsteczkowym tlenem. Etylen wraz z tlenem i różnymi obojętnymi gazami towarzyszącymi przepuszcza się nad srebrowym katalizatorem na nośniku. Proces ten znany z wielu publikacji. Cechą tych procesów jest to, że produkt reakcji wytwarzania tlenu etylenu przemywa się zawracanym wodnym roztworem, wytwarzając stosunkowo rozcieńczony roztwór tlenu etylenu, podczas gdy pozostałe gazy zwraca się do reaktora, po usunięciu z nich ubocznych produktów. Wodny roztwór zawiera do około 10% molowych tlenu etylenu oraz małe ilości produktów ubocznych. W znanych procesach ten wodny roztwór oczyszcza się dalej i oddzielony tlenek etylenu poddaje w tej postaci hydrolizie, wytwarzając glikol etylenowy.

Stwierdzono, że tlenek etylenu można wyosobniać selektywnie z wodnego roztworu poddając go zetknięciu z dwutlenkiem węgla w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w stanie nadkrytycznym. Określenie „warunki zbliżone do stanu krytycznego” odnosi się tu do temperatur obniżonych o około 0,6–1, a określenie „stan nadkrytyczny” do temperatur obniżonych o około 1–3. Ten zakres nie jest tu podany jako ograniczenie wynalazku, lecz jedynie jako ilustracja.

Jak uwidoczniło na fig. 1, ekstrakcję (10) można prowadzić w ten sposób, że za pomocą dwutlenku węgla (12) pod wysokim ciśnieniem i o względnie niskiej temperaturze ekstrahuje się tlenek etylenu z wodnego roztworu (14) i wytwarza się ubogi roztwór wodny tlenu etylenu (16), który zwraca się do absorbera nie uwidocznionego na rysunku. Ekstrakcję prowadzi się przeważnie w temperaturze około 0–100°C, pod ciśnieniem około 343–2940 kPa.

Dwutlenek węgla, już o dużej zawartości tlenu etylenu, stanowi dobry produkt wyjściowy (18) do procesu karbonizacji (20), w którym tlenek etylenu i dwutlenek węgla reagują w obecności wody i odpowiedniego katalizatora (22) dając węglan etylenu. Reakcję tę można prowadzić w obecności różnych katalizatorów, podanych w cytowanym wyżej opisie patentowym nr 137366, a zwykle stosuje się co najmniej jeden z wymienionych wyżej organicznych halogenków. Dwutlenek węgla o dużej zawartości tlenu etylenu (18) można wprowadzać bezpośrednio do reakcji karbonizacji (20), lub też główną część dwutlenku węgla można oddzielać, uzyskując płyn zawierający nadal dwutlenek węgla w ilości dostatecznej do reakcji z obecnym tlenkiem etylenu. Reakcję karbonizacji prowadzi się w temperaturze około 20–90°C przy molowym stosunku katalizatora do tlenu etylenu wynoszącym około 0,01–0,15.

Po procesie karbonizacji węglan etylenu można wyosobniać w dowolny sposób, a zgodnie z wynalazkiem strumień (24) odpływający z reakcji karbonizacji (20), ewentualnie po usunięciu części nadmiaru dwutlenku węgla, kieruje się bezpośrednio do procesu hydrolizy (26), który prowadzi się po dodaniu wody (28) i w obecności tego katalizatora, który stosowano podczas karbonizacji. Hydrolizę prowadzi się w temperaturze około 90–200°C, przy molowym stosunku wody do węglanu etylenu wynoszącym około 1–100, korzystnie 1,1–20, a zwłaszcza 1,1–2,5. W wyniku hydrolizy z węglanu etylenu otrzymuje się glikol monoetylenowy z małymi ilościami glikolu dwuetylenowego i cięższych produktów ubocznych. Dwutlenek węgla wytwarzany w reakcji hydrolizy oddziela się (29) i zwraca (30) do procesu ekstrakcji (10). Glikole oddziela się i oczyszcza przez oddestylowanie nadmiaru wody (32) i ciężkich produktów ubocznych, a katalizator zwraca się (36) do reakcji karbonizacji i następnie hydrolizy.

Uproszczony schemat urządzenia przedstawiony na fig. 2 ilustruje układ, w którym można prowadzić proces według wynalazku. Etylen doprowadzany przewodem 3 i tlen cząsteczkowy doprowadzany przewodem 4 poddaje się reakcji w reaktorze 2 nad srebrowym katalizatorem na nośniku. Produkt reakcji odprowadzany

przewodem 5 przemywa się w płuczce 6 obiegowym roztworem wodnym zawracanym przewodem 16, w celu usunięcia tlenu etylenu. Płuczka 6 jest zwykłym urządzeniem do przemywania i ma postać np. wież z sitowymi półkami, umożliwiającymi stykanie się par z cieczą. Pozostałe grupy odprowadza się z płuczki 6 przewodem 7 do urządzenia 8, z którego, po usunięciu dwutlenku węgla i produktów ubocznych, zawraca się je do reaktora 2. Wodny strumień zawierający tlenek etylenu, będący podstawowym surowcem w procesie według wynalazku, zawiera do około 10% molowych tlenu etylenu w wodzie oraz małe ilości produktów ubocznych i nie przereagowanych substancji z reaktora, głównie etylenu i dwutlenku węgla oraz monoetylenoglikol, który gromadzi się w układzie płuczającym. Strumień ten prowadzi się przewodem 14 do kolumny ekstrakcyjnej 10, w której styka się w przeciwwądzie z dwutlenkiem węgla w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w stanie nadkrytycznym. Dwutlenek węgla doprowadza się przewodem 12 do kolumny ekstrakcyjnej 10, w której ekstrahuje zasadniczo cały obecny tlenek etylenu. Kolumna ekstrakcyjna może stanowić dowolne, odpowiednie urządzenie, np. korzystnie półkowe lub z wypełnieniem. Wodny roztwór prowadzi się z kolumny 10 przewodem 16a do urządzenia do rozprężania 17, w którym pod niskim ciśnieniem usuwa się dwutlenek węgla zaabsorbowany w wodzie. Wodę pozbawioną już dwutlenku węgla można zawracać przewodem 16 do płuczki 6, w celu ponownego wykorzystania. Dwutlenek węgla odprowadza się z urządzenia 17 przewodem 16b i zawraca do kolumny ekstrakcyjnej 10, wykorzystując go ponownie. Przed zawróceniem do kolumny 10 dwutlenek węgla spręża się w urządzeniu nie uwidocznionym na rysunku. Dwutlenek węgla o dużej zawartości tlenu etylenu prowadzi się z kolumny ekstrakcyjnej 10 przewodem 18 do rozdzielacza 20a, w którym pod nieco obniżonym ciśnieniem oddziela się główną część dwutlenku węgla od tlenu etylenu i odprowadza przewodem 18a, a następnie zawraca przewodem 12 do kolumny ekstrakcyjnej 10. Ten etap rozdzielania można wprawdzie pominąć i do procesu karbonizacji kierować bezpośrednio tlenek etylenu z dużą ilością dwutlenku węgla, ale korzystnie jest stosować oddzielanie głównej części dwutlenku węgla, gdyż umożliwia to stosowanie urządzeń do karbonizacji mających małą objętość. Ponieważ strumień odpływający z procesu ekstrakcji prowadzonego w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w stanie nadkrytycznym zawiera zwykle około 0,5–30% molowych tlenu etylenu, a resztę stanowi głównie dwutlenek węgla, przeto produkt kierowany z rozdzielacza 20a przewodem 18b do karbonizatorów 20A i 20B może mieć skład pomiędzy składem wymaganym dla ekstrakcji w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w warunkach stanu nadkrytycznego i składem zbliżonym do stosunku 1:1, odpowiadającemu teoretycznie reakcji karbonizacji. Przeważnie jednak w strumieniu tego produktu stosunek molowy tlenu etylenu do dwutlenku węgla wynosi około 0,2–1.

Mieszanie tę prowadzi się przewodem 18b wraz z jednym lub z większą liczbą podanych wyżej katalizatorów, korzystnie z jodkiem trójfenylofosfoniowym, wprowadza się do karbonizatorów 20A i 20B, w których węglan etylenu wytwarza się w temperaturze około 20–90°C, pod ciśnieniem około 30–980 kPa. W tych warunkach, pomimo obecności pewnej ilości wody, wytwarzanie glikolu jest ograniczone do minimum. W celu zapewnienia dobrego stykania się katalizatora z reagującymi substancjami karbonizatory mogą być wyposażone w urządzenia do mieszania, które ograniczają cofanie się mieszaniny i zwiększają stopień przemiany w węglan etylenu. Korzystnie stosuje się karbonizatory z przepływem tłokowym. Proces karbonizacji można prowadzić kolejno w dwóch karbonizatorach, połączonych przewodem 21, uzyskując czas reakcji potrzebny do jej zakończenia, np. około 1–5 godzin. Można też stosować inne układy, w których uzyskuje się mieszanie lub przepływ tłokowy. Stosując rozprężanie strumienia odpływającego z karbonizatorów w naprężaczu 19 pod obniżonym ciśnieniem, usuwa się małe ilości zanieczyszczeń aldehydowych, powodując tym nieznaczną tylko stratę tlenu etylenu i dwutlenku węgla z układu.

Produkty reakcji karbonizacji, wraz z katalizatorem tej reakcji, prowadzi się przewodem 25 bezpośrednio do reaktora hydrolizy 26, do którego przewodem 28 doprowadza się wodę w ilości potrzebnej do przeprowadzenia pełnej hydrolizy węglanu etylenu, z wytworzeniem glikoli etylenowych, a głównie monoetylenoglikolu. Zwykle wymagany jest molowy stosunek wody do węglanu etylenu wynoszący 1,1–20, korzystnie około 1,1–2,5. Reakcję tę prowadzi się w temperaturze około 90–200°C, pod ciśnieniem około 30–980 kPa. Tak jak karbonizatory 20A i 20B, tak też i reaktor do hydrolizy 26 powinien mieć pojemność dostateczną do zapewnienia właściwego czasu stykania się składników reakcji, niezbędnego do sprawnego doprowadzenia jej do końca. Czas ten wynosi około 0,5–4 godzin. Reaktor lub reaktory do hydrolizy mogą stanowić urządzenia, w których uzyskuje się dobre mieszanie lub przepływ tłokowy. Dwutlenek węgla wywiązujący się podczas hydrolizy węglanu etylenu odprowadza się przewodem 27 do rozprężacza 28a o obniżonym ciśnieniu i można go przewodami 30 i 12 zawracać do kolumny ekstrakcyjnej 10. Ciecz oddzielona w rozprężaczu 28a składa się głównie z wody, monoetylenoglikolu, cięższych zanieczyszczeń, takich jak glikole polietylenowe, jak również katalizatora i małych ilości glikolu dwuetylenowego. Produkt ten poddaje się procesom odparowywania i destylacji, w celu wyosobnienia produktów żądanych i usunięcia produktów ubocznych. Mianowicie, produkt ten kieruje się najpierw przewodem 29 do kolumny destylacyjnej 35, pracującej pod ciśnieniem absolutnym 13–666 hPa. W kolumnie tej odprowadza się przewodem 29a nadmiar wody, którą można ewentualnie ponownie wykorzystywać w procesie. Denny produkt z kolumny 35, zawierający główny produkt, to jest glikol monoetylenowy, oraz ciężkie produkty uboczne, katalizator i małą ilość glikolu dwuetylenowego, wprowadza się przewodem 29b do

drugiej kolumny destylacyjnej 37, z której przewodem 40a odprowadza się glikol monoetylenowy, stanowiący destylat, podczas gdy cięższe produkty, stanowiące produkt denny odprowadza się przewodem 40b. Ten produkt denny wprowadza się do trzeciej kolumny destylacyjnej 39, z której przewodem 41a odprowadza się glikol dwuetylenowy, stanowiący destylat, a produkt denny kieruje się przewodem 41b do wyparki 42. W wyparce tej odparowuje się cięższe produkty lotne i odprowadza je przewodem 43a, a katalizator jako strumień cieczy zawraca się przewodem 36 do karbonizatorów 20A, 20B. Z katalizatora odprowadza się przewodem 44 małe ilości ciężkich zanieczyszczeń, które nie uległy odparowaniu i które zawracane z katalizatorem mogłyby się nagromadzać. W niżej podanym przykładzie zilustrowano korzystny wariant procesu według wynalazku zgodnie ze schematem podanym na fig. 2.

Przykład. W reaktorze 2, pracującym w temperaturze około 240°C i pod ciśnieniem 167 kPa, na drodze reakcji etylenu z cząsteczkowym tlenem, w obecności srebrowego katalizatora, wytwarza się tlenek etylenu. Produkt odprowadzany przewodem 5 chłodzi się i w płuczce 6 przemywa zawracanym przez przewód 16 w ilości 98300 moli/godzinę roztworem, zawierającym 99,8% wody i 0,14% glikolu monoetylenowego. Otrzymany w ilości 100000 moli/godzinę roztwór kieruje się przewodem 14 do kolumny ekstrakcyjnej 10, wprowadzając do niej w ciągu 1 godziny 948 moli tlenu etylenu, małe ilości rozpuszczonych gazów, takich jak etylen i dwutlenek węgla, 140 moli glikolu monoetylenowego i małe ilości innych substancji. W kolumnie 10 strumień ten styka się z doprowadzanym przez przewód 12 w ilości 41700 moli/godzinę dwutlenkiem węgla o temperaturze 45°C i ciśnieniu 833 kPa. Z kolumny 10 przewodem 16a odprowadza się w ciągu 1 godziny 101900 moli wodnego roztworu, zawierającego 0,14% glikolu monoetylenowego i 2,9% CO₂. Ciecz tę kieruje się do rozprężacza 17 w którym odprowadza się 99% zawartego w niej dwutlenku węgla, który po sprężeniu zawraca się do kolumny ekstrakcyjnej 10, a roztwór pozbawiony dwutlenku węgla zawraca się przewodem 16 do płuczki 6. Odprowadzany z kolumny ekstrakcyjnej 10 przewodem 18 strumień dwutlenku węgla o dużej zawartości tlenu etylenu zawiera praktycznie wszystkie tlenek etylenu, znajdujący się w roztworze odprowadzanym przewodem 14, jak również substancje doprowadzone przewodem 5. Zezwala się na nagromadzenie się tych substancji do określonego poziomu i utrzymuje na tym poziomie przez odprowadzanie do ścieków części produktu odprowadzanego przewodem 16 z rozprężacza 17. Dwutlenek węgla prowadzony przewodem 18 z kolumny 10 rozpręża się do około 588–637 kPa, w celu usunięcia głównej ilości dwutlenku węgla oraz lekkich zanieczyszczeń. Ciekły produkt odprowadzany z rozprężacza 20a przewodem 18b w ilości 3012 moli/godzinę zawiera 31,5% tlenu etylenu, 0,3% wody i ślady zanieczyszczeń. W produkcie tym można oczywiście regulować stosunek dwutlenku węgla do etylenu tak, aby uzyskać mieszaninę odpowiednią do wytwarzania węglanu etylenu. Produkt ten łączy się z zawracanym przewodem 21 w ilości 1970 moli/godzinę strumieniem zawierającym głównie węglan etylenu, ale również około 3% molowe jodku trójfenylofosfoniowego, stosowanego jako katalizator, oraz około 28% molowych ciężkich produktów ubocznych. Te ciężkie zanieczyszczenia, które odprowadza się do ścieków, nie pochodzą z etapu hydrolizy, gdyż produktami ubocznymi reakcji hydrolizy są głównie wyższe glikole, w ilościach niewielkich, przy czym można zezwolić na ich nagromadzenie się w układzie, gdyż służą jako nośnik zawracanego katalizatora.

Karbonizatory 20A i 20B pracują pod ciśnieniem 617 kPa, w temperaturze 90°C i reakcja przemiany 99,5% tlenu etylenu w węglan etylenu trwa 1–5 godzin. Po rozprężeniu w rozprężaczu 19 produkt odprowadzany przewodem 25, zawiera 68,5% molowych węglanu etylenu, 27,5% molowych ciężkich produktów ubocznych i 3,2% molowych katalizatora, jak również małe ilości wody i glikoli. Do tego strumienia dodaje się wodę w ilości 1620 moli/godzinę (stosunek wody do węglanu wynosi 1,7:1) i prowadzi hydrolizę w reaktorze 26 w temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 617 kPa. Hydrolizie ulega wszystkie wprowadzony węglan etylenu, przy czym w 98,8% przekształca się on w glikol monoetylenowy, a reszta w glikol dwuetylenowy i wyższe uboczne produkty glikolowe. Na 1 mol węglanu etylenu uwalnia się 1 mol dwutlenku węgla, który napręża się w rozprężaczu 28a i zawraca do kolumny ekstrakcyjnej 10. Z ciekłym produktem z rozprężacza odprowadza się w ciągu godziny około 930 moli glikolu monoetylenowego, 2,8 mola glikolu dwuetylenowego, 695 moli wody, 380 moli ciężkich produktów ubocznych i 44 mole katalizatora. Wodę usuwa się prawie w całości w kolumnie destylacyjnej 35 pod ciśnieniem 400 hPa. Produkt denny z tej kolumny, zawierający glikol monoetylenowy, glikol dwuetylenowy, ciężkie produkty uboczne i katalizator, prowadzi się przewodem 29b do drugiej kolumny destylacyjnej 37, w której pod ciśnieniem 110 hPa oddestylowuje się zasadniczo całkowicie glikol monoetylenowy, a produkt denny kieruje przewodem 40b do trzeciej kolumny destylacyjnej 39, w której pod ciśnieniem 110 hPa oddestylowuje się glikol dwuetylenowy. Z kolumny tej odprowadza się przewodem 41b produkt denny, który zawiera tylko ciężkie produkty uboczne i katalizator. Część tych ciężkich produktów ubocznych (około 0,4–0,5% molowych) odparowuje się w wyparce 42, a resztę wraz z katalizatorem, po odrzuceniu małej ilości, zawraca się do karbonizatorów 20A i 20B. Utracone ilości katalizatora zastępuje się świeżym katalizatorem, dodawanym przewodem 22 sporadycznie lub w sposób ciągły.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania glikolu etylenowego z wodnego roztworu tlenku etylenu przez reakcję tlenku etylenu z dwutlenkiem węgla, prowadzony w obecności katalizatora procesu karbonizacji i powodujący wytwarzanie węglanu etylenu, z n a m i e n n y t y m, że wodny roztwór tlenku etylenu kontaktuje się w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w stanie nadkrytycznym z dostateczną ilością dwutlenku węgla do wyekstrahowania zasadniczo wszystkiego tlenku etylenu i wytworzenia fazy złożonej z dwutlenku węgla o dużej zawartości tlenku etylenu wraz z małą ilością wody oraz fazy gazowej o małej zawartości tlenku etylenu, po czym fazę złożoną z dwutlenku węgla o dużej zawartości tlenku etylenu kontaktuje się z katalizatorem procesu karbonizacji, w warunkach sprzyjających procesowi karbonizacji i do otrzymanego produktu, zawierającego dużą ilość węglanu etylenu oraz katalizator, dodaje się wodę, hydrolizując węglan etylenu na glikol etylenowy i dwutlenek węgla, a następnie ze strumienia produktu zawierającego glikol etylenowy odpędza się przez rozprężanie dwutlenek węgla wytworzony podczas hydrolizy i zwraca go do wspomnianego wyżej procesu ekstrakcji, prowadzonej w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego lub w stanie nadkrytycznym, po czym z rozprężonego strumienia produktu oddziela się glikol etylenowy, a katalizator odzyskuje się i zwraca do procesu karbonizacji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że fazę złożoną z dwutlenku węgla o dużej zawartości tlenku etylenu oddziela się od wodnej fazy o małej zawartości tlenku etylenu i rozpręża pod obniżonym ciśnieniem i oddziela ciekły strumień, w którym stosunek dwutlenku węgla do tlenku etylenu jest mniejszy, a który kieruje się do procesu karbonizacji jako fazę dwutlenku węgla o dużej zawartości tlenku etylenu.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces karbonizacji prowadzi się w temperaturze 20–90°C, przy stosunku molowym katalizatora do tlenku etylenu wynoszącym od około 0,01 do 0,15, przy czym jako katalizator stosuje się co najmniej jeden z grupy związków obejmującej organiczne czwartorzędowe halogenki amoniowe, organiczne czwartorzędowe halogenki fosfoniowe, organiczne halogenki sulfoniowe i organiczne halogenki styboniowe.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces ekstrakcji dwutlenkiem węgla prowadzi się pod ciśnieniem około 343–2940 kPa i w temperaturze około 0°–100°C.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze około 90–200°C, przy molowym stosunku wody do węglanu etylenu wynoszącym około 1–100.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że odpędzony przez rozprężanie strumień produktu po hydrolizie poddaje się destylacji w pierwszej kolumnie, usuwając jako produkt górny wodę i oddzielając jako produkt denny glikole, ciężkie produkty uboczne i katalizator.

7. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że oddzielony produkt denny poddaje się destylacji w drugiej kolumnie destylacyjnej, oddzielając jako produkt górny glikol monoetylenowy, a glikol dwuetylenowy, ciężkie produkty uboczne i katalizator jako produkt denny.

8. Sposób według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że produkt denny z drugiej kolumny destylacyjnej poddaje się destylacji w trzeciej kolumnie destylacyjnej, oddzielając jako produkt górny glikol dwuetylenowy, a ciężkie produkty uboczne i katalizator jako produkt denny.

9. Sposób według zastrz. 8, z n a m i e n n y t y m, że produkt denny z trzeciej kolumny destylacyjnej odparowuje się, usuwając ciężkie produkty uboczne w postaci par i oddzielając katalizator, który zwraca się do procesu karbonizacji.

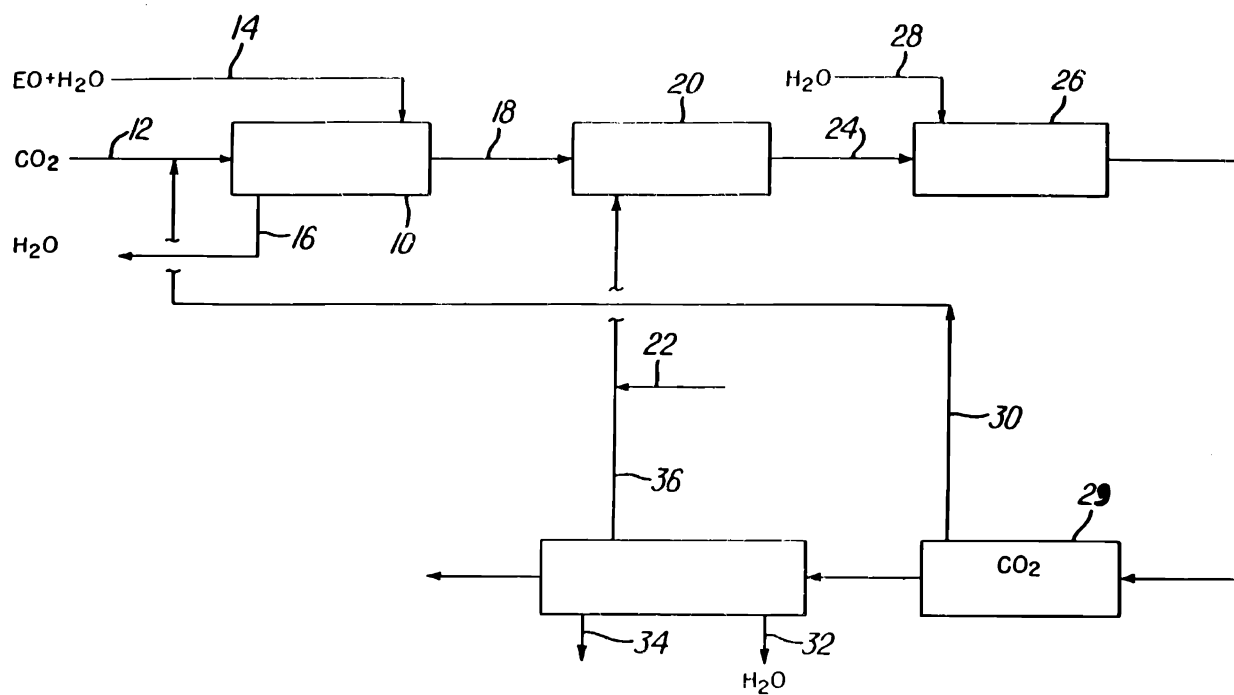


FIG. 1

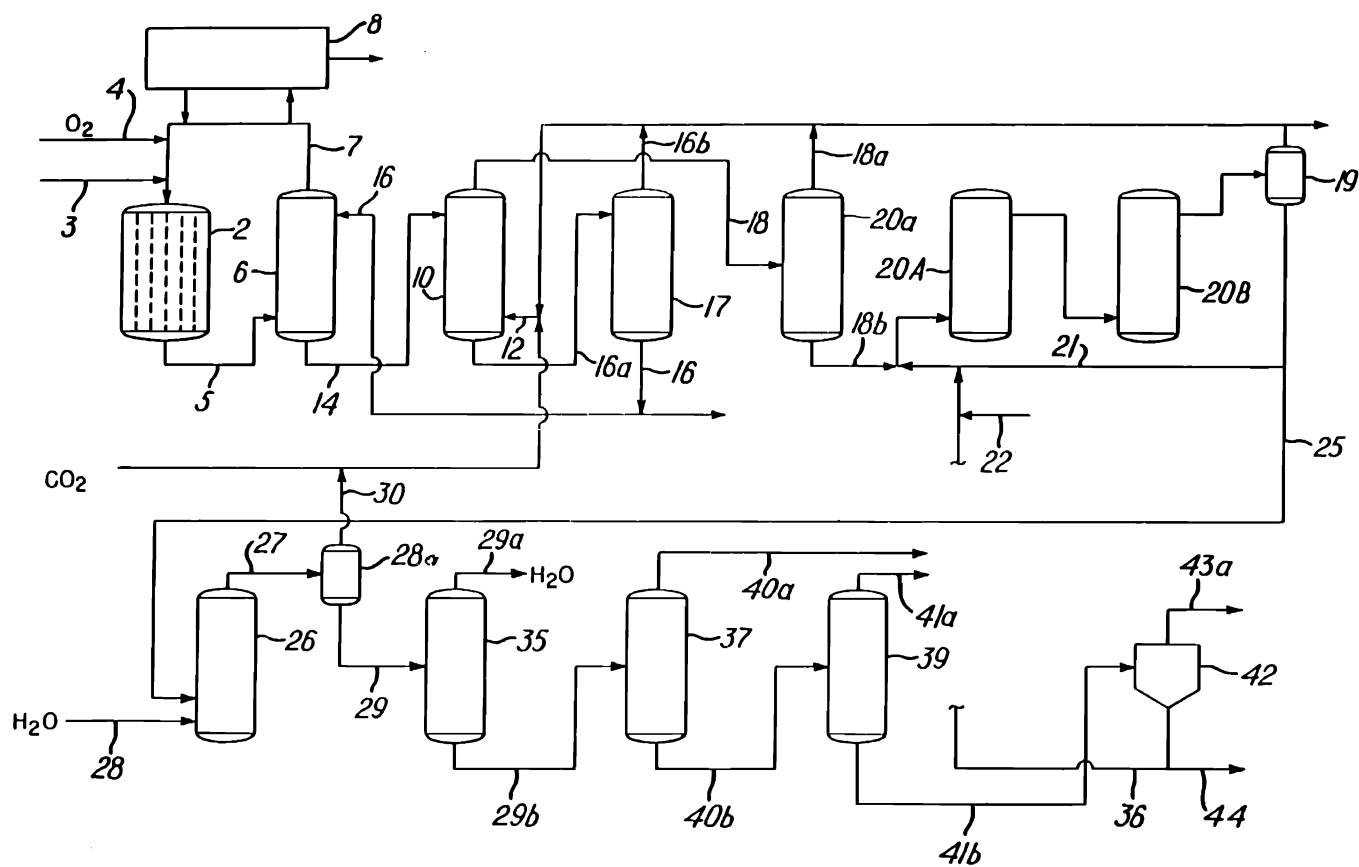


FIG. 2