



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 103 309** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 09 K 5/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95120515/04, 05.12.1995

(46) Дата публикации: 27.01.1998

(56) Ссылки: 1. Дымент О.Н., Казанский К.С.,
Мирошникова А.М. Гликоли и другие
производные окисей этилена и пропилена. -
М.: Химия, 1976, с.101. 2. RU, патент,
2030431, кл. C 09 K 5/00, 1995.

(71) Заявитель:

Нижегородский государственный технический
университет

(72) Изобретатель: Данов С.М.,

Колесников В.А., Ефремов Р.В.

(73) Патентообладатель:

Нижегородский государственный технический
университет,
Данов Сергей Михайлович,
Колесников Виталий Александрович,
Ефремов Рудольф Владимирович

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

(57) Реферат:

Использование: изобретение относится к
способу получения низкотемпературных
охлаждающих жидкостей на основе
этиленгликолей и воды, применяемых для
охлаждения двигателей внутреннего
сгорания, в качестве теплоносителя в
теплообменной аппаратуре. Сущность
изобретения: способ заключается в
добавлении к основе, содержащей смесь
этиленгликолей и воды, компонентов

охлаждающей жидкости, смесь
этиленгликолей получают гидратацией оксида
этилена в жидкой фазе при мольном
соотношении оксида этилена к воде 1:2-6 в
присутствии катализатора, выбранного из
компонентов охлаждающей жидкости и к
полученной смеси добавляют компоненты
охлаждающей жидкости. Технический
результат заключается в уменьшении затрат
на получение охлаждающей жидкости и
улучшении качества.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 103 309** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 09 K 5/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95120515/04, 05.12.1995

(46) Date of publication: 27.01.1998

(71) Applicant:
Nizhegorodskij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet

(72) Inventor: Danov S.M.,
Kolesnikov V.A., Efremov R.V.

(73) Proprietor:
Nizhegorodskij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet,
Danov Sergej Mikhajlovich,
Kolesnikov Vitalij Aleksandrovich,
Efremov Rudol'f Vladimirovich

(54) **METHOD OF PREPARING COOLING LIQUID**

(57) Abstract:

FIELD: cooling of internal combustion engines. SUBSTANCE: claimed method comprises adding cooling water components to substrate containing mixture of ethylene glycols and water mixture of ethylene glycols is prepared by hydration of ethylene

oxide in liquid phase at ethylene oxide to water molar ratio in the presence of catalyst selected from cooling liquid components, and adding cooling liquid components to the resulting mixture. EFFECT: lower costs for preparing cooling liquid and improved properties of cooling liquid.

Изобретение относится к способу получения низкотемпературных охлаждающих жидкостей (ОЖ) на основе этиленгликолей и воды, применяемых для охлаждения двигателей внутреннего сгорания автомобилей, в качестве хладоносителя в рефрижераторах, теплоносителя в теплообменной аппаратуре и т.п.

Кроме этиленгликоля и воды в состав ОЖ могут входить другие спирты и гликоли, а также ингибиторы коррозии (анины, меркаптобензотиазол, бензоаты, бораты, фосфаты и др.), вещества, образующие буферные растворы (фосфаты, бура, карбонаты и др.), пеногасители, красители и др. [1].

ОЖ получают чаще всего растворением в смеси воды и этиленгликоля (и др. гликолей) остальных компонентов в определенной последовательности. Вместо чистого этиленгликоля возможно использование смеси этиленгликолей - побочного продукта производства.

Этиленгликоль получают гидратацией оксида этилена без катализатора или в присутствии катализатора (кислот или щелочей). Каталитическая гидратация протекает в более мягких условиях. Однако, необходимость выделения катализатора из реакционной массы приводит к значительному усложнению технологии. Поэтому каталитическая гидратация не нашла широкого применения. Общий недостаток производства - большие энергетические затраты на выделение этиленгликоля (смеси этиленгликолей), что ведет к увеличению себестоимости продукта.

В качестве прототипа выбран способ получения охлаждающей жидкости (антифриза), описанный в [2].

Охлаждающую жидкость готовят добавлением к основе - побочным гликолям производства этиленгликоля, содержащим, мас. %: этиленгликоль 70 - 90, диэтиленгликоль 0,5 - 5, триэтиленгликоль 0,1 - 1 и воду с технологическими примесями до 100, воды и других компонентов (тетрабората натрия, жидкого стекла, бензотриазола, борогликоната натрия или калия, пеногасителя).

Недостатками известного способа являются:

использование относительно дорогого исходного сырья - смеси этиленгликолей. Смесь этиленгликолей выделяют наряду с главным продуктом - этиленгликолем - из разбавленных водных растворов, что связано с большими энергетическими затратами.

наличие в исходном сырье до 4% технологических примесей (полиэтиленгликоли, альдегиды и кетоны и продукты их конденсации, пероксиды и др.), которые могут оказывать отрицательное действие на качество ОЖ. Например, при нагревании возможно появление окраски и неприятного запаха.

Задача, решаемая предлагаемым изобретением - совершенствование способа получения охлаждающей жидкости.

Технический результат - уменьшение затрат на получение охлаждающей жидкости, улучшение качества.

Указанный результат достигается тем, что в способе получения ОЖ, включающем добавление к основе, содержащей смесь

этиленгликолей и воды, компонентов охлаждающей жидкости, смесь этиленгликолей получают гидратацией оксида этилена в жидкой фазе при мольном соотношении оксида этилена к воде 1 : 2 - 6, в присутствии катализатора, выбранного из компонентов охлаждающей жидкости, и к полученной реакционной смеси добавляют компоненты охлаждающей жидкости.

В качестве катализатора гидратации используют ортофосфорную кислоту, гидроксид натрия или калия, триэтанолламин.

В качестве катализатора гидратации могут быть также использованы и другие вещества, обладающие кислотными или щелочными свойствами.

Для синтеза может быть использован как чистый оксид этилена в жидком или газообразном виде, так и газовые смеси, содержащие оксид этилена.

Оксид этилена и воду подают в соотношении 1 : 2 - 6 (мол.). При меньшем избытке воды получается много побочных продуктов (ди- и триэтиленгликоли). При большем избытке воды получаются слишком разбавленные растворы гликолей.

К смеси воды и катализатора добавляют оксид этилена в соотношении 1 : 2 - 6 (мол.) при охлаждении реакционной массы. Оксид этилена может быть использован как в жидком, так и в газообразном виде. Могут быть использованы газовые смеси, содержащие оксид этилена. В качестве катализатора используются вещества, обладающие кислотными или основными свойствами, которые используются для приготовления охлаждающей жидкости (ортофосфорная кислота, гидроксиды натрия или калия, триэтанолламин и др.). В полученную реакционную массу добавляют вещества, входящие в рецептуру ОЖ - воду, гликоли, смеси этиленгликолей, антикоррозионные добавки, пеногасители и др.

Пример 1. Катализатором гидратации является ортофосфорная кислота, входящая в одну из рецептур охлаждающих жидкостей. К 635 г воды и 5 г ортофосфорной кислоты добавляют порциями 360 г жидкого оксида этилена при температуре 60 - 100°C при перемешивании и охлаждении реакционной массы (мольное соотношение оксид этилена: вода 1 : 4,3). Время синтеза 30 мин. Хроматографический анализ показал, что реакционная масса имела следующий состав, мас. %: этиленгликоль 33,0, диэтиленгликоль 13,0, триэтиленгликоль 1,9, ортофосфорная кислота 0,5, вода 51,6. К реакционной массе добавляют следующие компоненты, входящие в рецептуру ОЖ, г: этиленгликоль 130, компоненты, входящие в состав ингибитора коррозии - ортофосфорная кислота (87%) 2, триэтанолламин 64,3, другие 5,54, пеногаситель 0,14, краситель 0,02.

Получают 1202 г охлаждающей жидкости следующего состава, мас. %: этиленгликоль 38,3; диэтиленгликоль 10,8; триэтиленгликоль 1,7; ортофосфорная кислота 0,58; триэтанолламин 5,35; гидроксид натрия 0,012; натрий меркаптобензотиазол 0,012; бура 0,43; полиэтиленгликоль 0,005; пеногаситель 0,012; краситель 0,0017, вода до 100.

Охлаждающая жидкость имела характеристики, соответствующие марке ОЖ-40: температура начала кристаллизации

(-40°C); температура начала перегонки 108 °С; pH 7,6; вспениваемость - объем пены 3 см³, щелочность 10,5 см³. Все остальные показатели также соответствовали требованиям ГОСТ 28084-89.

Пример 2. Через смесь из 81,9 г воды и 1 г ортофосфорной кислоты пропускают газообразный оксид этилена с расходом 50 г/ч при температуре 60 - 100°C при охлаждении реакционной массы в течение 90 мин. Всего вступило в реакцию 100,1 г оксида этилена (мольное соотношение оксид этилена : вода - 1 : 2). Реакционная масса имела следующий состав, мас. %: этиленгликоль 39,3, диэтиленгликоль 24,4 триэтиленгликоль 7,5, ортофосфорная кислота 0,55, вода 28,25. К полученной смеси добавляют следующие компоненты, входящие в рецептуру ОЖ, г: этиленгликоль 150, вода 120; компоненты, входящие в состав ингибитора коррозии, ортофосфорная кислота (87%) 1,9, триэтаноламин 25, другие - 2,2, пеногаситель 0,06, краситель 0,01.

Получают 482,2 г охлаждающей жидкости следующего состава, мас. %: этиленгликоль 46,02; диэтиленгликоль 9,26; триэтиленгликоль 2,85; ортофосфорная кислота 0,55; триэтаноламин 5,18; гидроксид натрия 0,018; натрий меркаптобензтиазол 0,012; бура 0,42; полиэтиленгликоль 0,005; пеногаситель 0,012; краситель 0,0021; вода до 100.

Полученная ОЖ соответствовала марке ОЖ-65 и имела следующие характеристики: температура начала кристаллизации -65°C; температура начала перегонки 110°C; pH 8,5; вспениваемость - объем пены - 30 см³; щелочность 11 см³. Остальные показатели также соответствовали требованиям ГОСТ 28084-89.

Пример 3. Катализатором гидратации является триэтаноламин, входящий в одну из рецептур охлаждающей жидкости. К смеси из 245 г воды и 25 г триэтаноламина добавляют порциями 100 г жидкого оксида этилена при температуре 60 - 100°C при перемешивании и охлаждении реакционной массы (мольное соотношение оксид этилена : вода - 1 : 6). Время синтеза 40 мин. По данным хроматографического анализа реакционная масса имела следующий состав, мас. %: этиленгликоль 19,4, диэтиленгликоль 12,0, триэтиленгликоль 3,7, триэтаноламин 6,8 вода 58,1. К полученной смеси добавляют следующие компоненты, входящие в рецептуру ОЖ, г: этиленгликоль 110, компоненты ингибитора коррозии - ортофосфорная кислота (87%) 3, другие 2,2, пеногаситель 0,06, краситель 0,01.

Получают 485,3 г охлаждающей жидкости, следующего состава, мас. %: этиленгликоль 37,45; диэтиленгликоль 9,15;

триэтиленгликоль 0,76; ортофосфорная кислота 0,54; триэтаноламин 5,15; гидроксид натрия 0,015; натрий меркаптобензтиазол 0,012; бура 0,421; полиэтиленгликоль 0,005; пеногаситель 0,012; краситель 0,0021; вода до 100.

Полученная охлаждающая жидкость соответствовала марке ОЖ-40 и имела характеристики такие же, как в примере 1.

Уменьшение затрат на получение охлаждающей жидкости по предлагаемому способу по сравнению с прототипом происходит за счет того, что основу (смесь этиленгликолей) готовят непосредственно путем синтеза из оксида этилена и воды, добавляя затем компоненты охлаждающей жидкости прямо в реакционную массу. Использование в качестве основы смеси этиленгликолей менее выгодно, так как эту смесь получают в производстве этиленгликоля выделением методом ректификации из разбавленных водных растворов, что связано с большими энергетическими затратами. Таким образом в стоимость смеси этиленгликолей входят затраты на выделение этой смеси, которые будут входить и в стоимость получаемой ОЖ. В предлагаемом способе эти затраты отсутствуют. Сырьевые же затраты в противопоставляемых способах одинаковы.

Кроме того, использование для основы смеси этиленгликолей - побочного продукта производства этиленгликоля - может приводить к ухудшению качества ОЖ. При выделении этой смеси в ней концентрируются тяжелокипящие примеси (полиэтиленгликоли, продукты конденсации альдегидов, пероксиды и др.), содержание которых, судя по составу, приведенному в прототипе, может достигать 4%. При нагревании такой смеси возможно появление окраски, а наличие в смеси пероксидов может увеличивать коррозионное воздействие на металлы. В предлагаемом способе содержание примесей в смеси этиленгликолей не превышает нескольких десятых долей процента.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получить охлаждающую жидкость с меньшими затратами, чем в прототипе, и улучшить качество ОЖ.

Формула изобретения:

Способ получения охлаждающей жидкости, включающий добавление к основе, содержащей смесь этиленгликолей и воды, компонентов охлаждающей жидкости, отличающийся тем, что смесь этиленгликолей получают гидратацией оксида этилена в жидкой фазе при молярном соотношении оксида этилена к воде 1 2 6 в присутствии катализатора, выбранного из компонентов охлаждающей жидкости, и к полученной реакционной смеси добавляют компоненты охлаждающей жидкости.