

УДК 547.538.141

ПРОИЗВОДСТВО СТИРОЛА

Лоскутова Е.П., Бобылева К.Е, Чистотин К.А.,
студенты гр. ХОБ-221, 2 курс
Научный руководитель: Котельникова Т.С., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

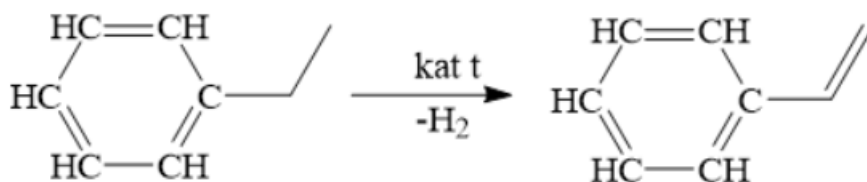
Стирол (винилбензол, фенилэтилен) – органическое вещество, широко применяющееся для производства пластиков, бутадиен-стирольный каучуков, клеев и других материалов. Представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с неприятным характерным запахом, плохо растворяется в воде. Пары фенилэтилена действуют на слизистые оболочки глаз, носа и горла, вызывают тошноту. Стоит отметить, винилбензол относят к классу высокотоксичных веществ, что соответствует третьему классу опасности [1].

Стирол в наибольших количествах производится в таких странах, как Россия, США, Канада. В 2023 году российскими предприятиями было выпущено 687 863 т стирола, что на 3,8 % меньше по сравнению с результатами 2022 года. Лидирующий федеральный округ РФ по производству стирола – Приволжский ФО (88 % производства за период с 2017 по 2023 год), на втором месте – Центральный ФО (7,2 % производства). В январе 2024 года средние цены производителей на стирол составили 76 344,1 руб./т [2].

Основные способы производства стирола:

- каталитическое дегидрирование этилбензола;
- окислительное дегидрирование этилбензола;
- дегидратация 1-фенилэтанола.

Наиболее эффективным промышленным методом получения стирола является метод дегидрирования этилбензола



Технологический процесс производства стирола каталитическим дегидрированием этилбензола включает следующие стадии:

- подготовка сырья;
- процесс дегидрирования;
- конденсация и разделение продуктов дегидрирования.

Реакция является эндотермической, поэтому важнейшими условиями для проведения дегидрирования этилбензола являются:

- высокая температура (600–640 °С);
- разбавление водяным паром в массовом соотношении 2,5–3:1;
- давление близкое к атмосферному.

В качестве катализаторов применяют сложные комплексы на основе оксидов цинка и железа. В нашей стране широко используется катализатор К-24 следующего состава (% масс.): Fe_2O_3 – 66-70; K_2CO_3 – 19-20; Cr_2O_3 – 7-8; ZnO – 2,4-3,0; K_2SiO_3 – 2,0-2,6.

Конверсия этилбензола составляет 40-50 % [3].

Для получения стирола данным методом применяют двухступенчатый адиабатический реактор. Процесс каталитического дегидрирования этилбензола проводят на установке, представленной на рис.1.

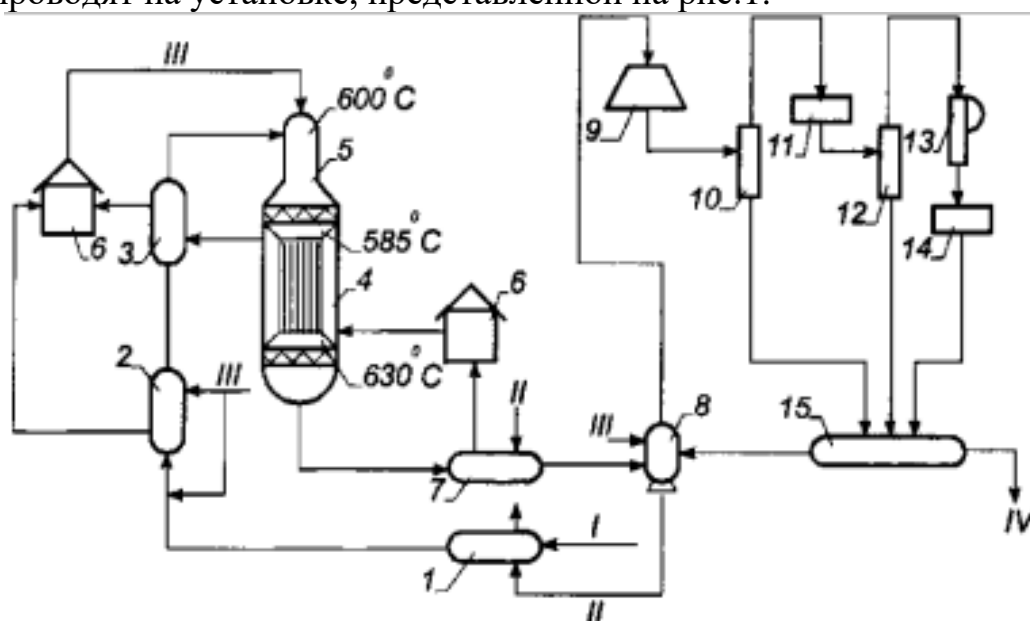


Рис.1. Технологическая схема реакционного узла дегидрирования этилбензола: 1 – теплообменник; 2 – испаритель; 3 – перегреватель; 4 – межступенчатый перегреватель; 5 – реактор; 6 – пароперегревательная печь; 7 – котел-утилизатор; 8 – пенный аппарат; 9 – воздушный конденсатор; 10-12 – сепараторы; 13 – компрессор; 14 – рассольный конденсатор; 15 – отстойник; I – этилбензол; II – водный конденсат; III – пар; IV – печное масло на ректификацию

В работе [4] установлено, что при проведении реакции дегидрирования этилбензола до стирола с учетом определенных условий (температура 640 °С и разбавление водяным паром в соотношении 16:1) конверсия этилбензола составляет 90 %.

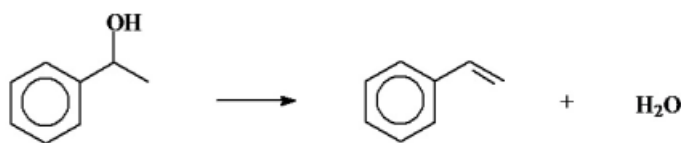
Окислительное каталитическое дегидрирование этилбензола осуществляют при более низкой температуре 500-520 °С и разбавлении водяным паром в массовом соотношении 1:1,5. Авторы работы [5] предлагают для проведения реакции окислительного дегидрирования этилбензола использовать катализаторы Bi-Mo , Co-Mo и Fe-Mo , приготовленные с осаждением из растворов

солей указанных металлов и смешиванием полученной пасты с носителем, например, окислами Al, Mg, кизельгуром. Данные катализаторы отличаются высокой селективностью. В результате добавления активаторов понижается температура необходимая для проведения реакции (390 °C–410 °C), при этом увеличивается селективность до 94-96 %. Таким образом, по сравнению с методом каталитического дегидрирования с разбавлением паром окислительный метод приобретает ряд преимуществ: осуществление процесса при более низкой температуре, высокая селективность, снижение затрат на выделение стирола из продуктов реакции из-за отсутствия в них бензола и толуола.

Широко применяется также в промышленности способ совместного получения стирола и пропиленоксида, называемый способом стирольного мономера/пропиленоксида (СМ/ПО). В указанном СМ/ПО способе стирол получают через гидропероксид этилбензола, который используют для превращения пропилена в оксид пропилена с образованием 1-фенилэтанола:



На следующем этапе 1-фенилэтанол преобразуют в стирол путем дегидратации:



Газофазная дегидратация проводится при температуре от 260 до 320 °C, с использованием катализатора на основе оксида алюминия. При газофазной дегидратации целесообразно применять относительно низкие температуры, чтобы ограничить образование высококипящих компонентов, таких как полистиролы.

Достоинством процесса получения стирола дегидратацией фенилэтанола является повышение селективности образования стирола, снижение содержания высококипящих продуктов в продуктах дегидратации. Выход стирола на разложенный метилфенилкарбинол составляет 90,3 %.

Недостатком процесса получения стирола дегидратацией 1-фенилэтанола является то, что при очистке и обработке потоков продуктов стирол отделяется от воды, поэтому присутствует в потоках сточных вод и может полимеризоваться. Это может привести к засорению теплообменников. Регулярная очистка оборудования теплообмена в установках сточных вод является дорогостоящей и требует больших затрат времени [6].

Фенилэтилен оказывает чрезвычайно негативное влияние на состояние окружающей среды и организм человека, поэтому при работе с данным веществом в промышленных масштабах следует соблюдать правила использования и техники безопасности.

Таким образом, на сегодняшний день используется три наиболее востребованных способа получения стирола. Экономически выгодным и менее энерго-затратным способом является окислительное каталитическое дегидрирование этилбензола.

Список литературы:

1. Маврина, Л.Н. Краткая характеристика действия на организм ароматических углеводородов: бензола, стирола, этилбензола/ Л.Н. Маврина, Н.А. Бейгул // XV Международная научно-практическая конференция «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования». – 2018. – №9(8). – С. 22-25.
2. Рынок стирола в России 2017-2023 гг. Цифры, тенденции, прогноз. // tk-solutions URL: <https://tk-solutions.ru/russia-rynok-stirola> (дата обращения: 25.03.2024).
3. Семенов, П. В. Промышленные технологии получения стирола / П.В. Семенов // Молодой ученый. – 2016. – №5 (109). – С. 168-172.
4. Журавлева, К.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола / К.А. Журавлева, А.А. Назаров // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №12. – С.149-152.
5. Хотамов, К.Ш.у. Окислительное дегидрирование этилбензола / К.Ш.у. Хотамов, З.С. Салимова, Ж.А.у. Сафаров // Universum: технические науки. – 2021. – №6(87). – С. 47-49.
6. Патент № 2716265 Российская Федерация, МПК C07C (06/01). Способ получения стирола : Ван М.А., № 2018118171 : заявл. 17.10.2016 : опубл. 27.04.2017. – 11 с.