

МОДЕРНИЗАЦИЯ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НА ЗАО «СИБУР-ХИМПРОМ»

MODERNIZATION OF SPONTANEOUS STYRENE POLYMERIZATION INHIBITION SYSTEM AT «SIBUR-KHIMPROM» CJSC

УДК 66.097.8

А.Л. ЕЛЬКИН
М.С. ЗАРИПОВ
И.А. НУЖДИН
А.В. ХОМЯКОВ
Н.И. РЕПЕТА

Е.Г. ПАРФЕНОВА

Е.Ю. БЕЛЯЕВА

первый зам. ген. дир. – главный инженер ЗАО «Сибур-Химпром»
зам. ген. дир. по производству ЗАО «Сибур-Химпром»
главный технолог – начальник отдела ЗАО «Сибур-Химпром»
зам. главного технолога ЗАО «Сибур-Химпром»
нач. исследовательского отдела Службы контроля и качества продукции ЗАО «Сибур-Химпром»
ведущий специалист исследовательского отдела Службы контроля и качества продукции ЗАО «Сибур-Химпром»
к.т.н., начальник Службы контроля и качества продукции ЗАО «Сибур-Химпром»

Пермь
Igor@siburperm.ru

A.L. ELKIN
M.S. ZARIPOV
I.A. NUZHIDIN
A.V. HOMYAKOV
N.I. REPETA

E.G. PARFENOVA

E.Y. BELYAEVA

First Deputy General Director – Chief Engineer of «Sibur- Khimprom» CJSC
Deputy General Director for Production of «Sibur- Khimprom» CJSC
Chief Process Engineer – Head of Department, of «Sibur- Khimprom» CJSC
Deputy Chief Process Engineer, of «Sibur- Khimprom» CJSC
Head of Research Department of the Quality Control Service, «Sibur- Khimprom» CJSC
Leading Specialist of Research Department of the Quality Control Service, «Sibur- Khimprom» CJSC
Ph.D. in Engineering Science, Head of Quality Control Service, «Sibur- Khimprom» CJSC

Perm

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:
KEYWORDS:

Стирол, ингибирующие системы, лабораторные исследования, промышленные испытания
Styrene, inhibition systems, lab investigations, industrial testing

Стирол является крупнотоннажным продуктом, применяемым для получения полистирола, каучуков, лакокрасочных материалов и т.д. Качество стирола и экономичность процесса зависят от многих факторов, одним из которых является ингибирование самопроизвольной полимеризации стирола.

Styrene is a bulk product used in the production of polystyrene as well as caoutchoucs, paintwork materials etc. Styrene quality and process efficiency depend on many factors, one of which is the inhibition of spontaneous styrene polymerization.

Стирол является одним из наиболее крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности. Основные производители стирола за рубежом – США, Западная Европа и Япония. Области применения стирола – производства полистирола и полистирольных пластиков, бутадиен-стирольных каучуков, латексов, красок, лаков, ненасыщенных полиэфирных смол и др. [1, 2].

Экономичность процесса получения стирола и качество продукта во многом определяются чистотой исходного этилбензола, эффективностью ректификации и применяемых ингибиторов. Стирол – продукт, склонный к термической полимеризации, причем чистка забитой твердым полимером аппаратуры и трубопроводов – это сложная и трудоемкая операция [3].

Для подавления самопроизвольной полимеризации стирола предлагается широкий спектр соединений. В промышленности широкое распространение

получили гидрохинон, моно- и диоксим-*n* – хинон, *n* – нитрофенол, сера [4]. Однако указанные ингибиторы недостаточно эффективны, особенно при температурах выше 110°C. Кроме того, диоксим-*n*-хинон плохо растворяется в стироле, а сера обладает ингибирующей активностью только при больших ее дозировках (0,5-1 %). Это приводит к дополнительным потерям стирола за счет образования соединений S – стирол и затрудняет утилизацию кубовых остатков ректификации стирола.

С 2001 года на установке по производству стирола ЗАО «Сибур-Химпром» была внедрена ингибирующая система, включающая следующие компоненты: диоксимпарахинон (ДОХ); ИПОН – ингибитор полимеризации общего назначения, в растворителе; стеариновая кислота (СТК); основание Манниха (ОМ).

С 2008 года ДОХ перестали дозировать из-за плохой его растворимости

в материальных потоках производства стирола и возникающих по этой причине сложностей.

В патентах [5, 6] говорится о том, что в смеси, состоящей из производных гидроксилamina, аминафенола и алифатической карбоновой кислоты последняя оказывает синергетический эффект. В качестве карбоновой кислоты может быть использован широкий спектр синтетических жирных кислот, а также ангидриды.

Применительно к установке получения стирола, реализованной на нашем предприятии, открылась перспектива модернизации ингибирующей системы путем замены одного из компонентов – стеариновой кислоты – на производимую у нас 2-этилгексановую кислоту. Данная работа дает почву для разработки новизны процесса, исследования количественных характеристик ингибирования, позволяет расширить области ►

применения 2-этилгексановой кислоты и исключить зависимость от производителей и поставщиков стеариновой кислоты.

Проведение лабораторных исследований

1. Оценка эффективности ингибирующих систем

Для принятия решения о переходе со стеариновой кислоты на 2-этилгексановую были проведены серии экспериментов по оценке эффективности ингибирующих систем, содержащих эти кислоты.

Перед началом опытов в свежееотбренный, а затем свежеперегранный стирол добавляли смеси на основе толуольной фракции:

- основание Манниха + стеариновая кислота в регламентированном соотношении 1 : 0,4 (мас)
- основание Манниха

- основание Манниха + 2-этилгексановая кислота с концентрацией 95 мас.% (2-ЭГК95) в соотношении 1 : 0,4 (мас.)
- основание Манниха + 2-этилгексановая кислота с концентрацией 70 мас.% (2-ЭГК70) в соотношении 1 : 0,4 (мас.)

Эффект каждой ингибирующей смеси оценивали в сравнении с полимеризацией стирола без ингибирующей системы.

Оценка эффективности ингибирующих систем осуществлялась при термостатировании приготовленных смесей при 110°C в течение 3 часов по периоду индукции (время до начала роста полимера) и количеству образующегося полимера, определяемого по изменению объема реакционной массы в dilatометре за счет превращения стирола в полистирол.

Проведенные исследования показали, что минимальное количество полимера в стироле – 1,74 мас.% – образуется при ингибировании системой, содержащей 70 %-ную

2-этилгексановую кислоту, индукционный период при этом составляет 20 минут; при ингибировании системой с 95 %-ной кислотой образуется 2,21 мас.% полимера, время индукции составляет 30 мин. Результаты, полученные при испытании смеси основания Манниха со стеариновой кислотой подтверждают синергетический эффект, оказываемый кислотой – 2,47 мас.% полимера, время индукции – 30 мин, в сравнении с основанием Манниха – 2,78 мас.% полимера, время индукции – 10 мин.

Дальнейшие исследования были посвящены оценке влияния количественного соотношения основание Манниха: 2-этилгексановая кислота (70 %-ная) на полимеризацию стирола, поскольку синергетический эффект проявляется в ограниченном диапазоне концентраций. Для этого были испытаны смеси с соотношением ОМ : 2-ЭГК = 1 : (0,2; 0,4; 0,6).

На рис. 2. представлена полученная зависимость.

Из проведенного исследования видно, что с увеличением количества 2-этилгексановой кислоты в ингибирующей смеси в исследуемых пределах концентрация полимера в стироле снижается с 2,65 (соотношение 1 : 0,2) до 0,97 мас.% (соотношение 1 : 0,6), индукционный период увеличивается с 20 до 30 мин.

2. Влияние ингибирующих систем на качество товарного стирола

Следующим этапом работ была оценка влияния модернизированной ингибирующей системы на качество товарного стирола. При введении в материальные потоки производства стирола нового продукта, а именно 70 %-ной 2-этилгексановой кислоты остается неизученным вопрос о распределении компонентов этого продукта по потокам. Возникло опасение, что нововведение может негативно повлиять на такие показатели качества товарного стирола, как:

- массовая доля карбонильных соединений в пересчете на бензальдегид – норма по ГОСТ 10003-90 для высшего сорта стирола марки СДЭБ – не более 0,01 %
- массовая доля перекисных соединений в пересчете на активный кислород – норма по ГОСТ 10003-90 для высшего сорта стирола марки СДЭБ – не более 0,0005 %.

Из модельных смесей стирола с добавками ингибирующих систем был выделен товарный стирол и исследован на соответствие показателям качества по ГОСТ 10003-90.

Для исследования использовали:

- стирол без добавок ингибирующей смеси
- стирол с ингибирующей системой ОМ + СТК
- стирол с ингибирующей системой ОМ + 2-ЭГК (95 %-ная)
- стирол с ингибирующей системой ОМ + 2-ЭГК (70 %-ная).

Выделение товарного стирола проводили на лабораторной ректификационной ►

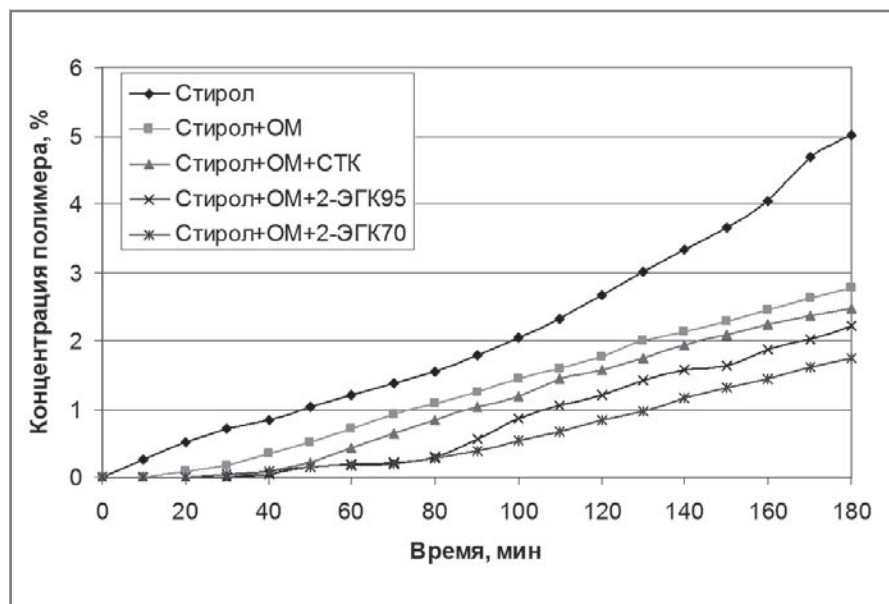


Рис. 1. Изменение концентрации полимера в стироле в зависимости от состава ингибирующей смеси

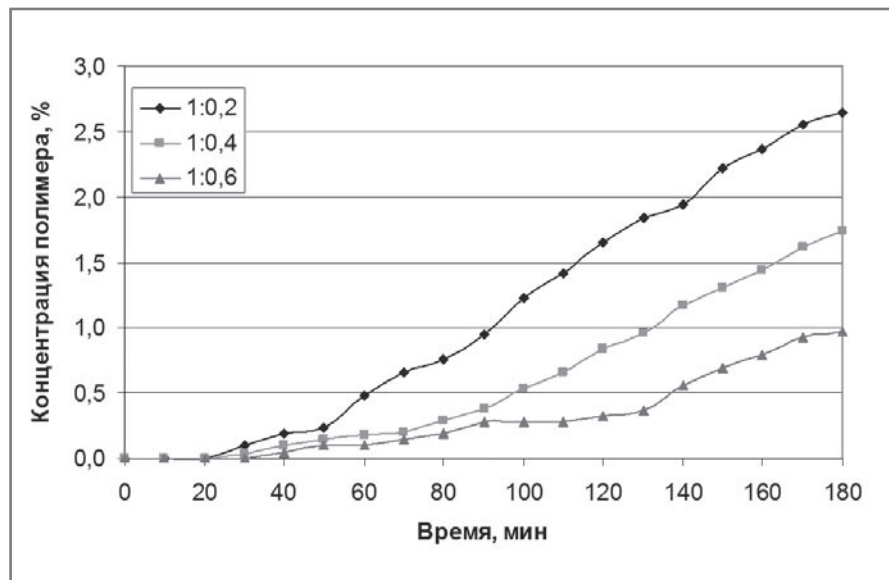


Рис. 2. Изменение концентрации полимера в стироле в зависимости от соотношения ОМ : 2-ЭГК в ингибирующей смеси

Дата	Расход этилбен- зольной шихты, т/ч	Содержание полимера, мас.%				
		Углеводород- ный конденсат	Н-308	Н-318	Н-328	Товарный стирол
					не нормируется	не более 0,001
Ингибирование стеариновой кислотой						
09.08-17.08	21,1	0,00069	0,0003	0,0015	0,297	0,00061
Подача 95 %-ной 2-этилгексановой кислоты (1,5 - 2-х кратный избыток)						
18.08-06.09	20,5	0,00075	0,0001	0,0017	0,316	0,00046
Подача 95 %-ной 2-этилгексановой кислоты (без избытка)						
07.09-15.10	21,2	0,00072	0,0004	0,0019	0,309	0,00046
Подача 70 %-ной 2-этилгексановой кислоты (без избытка)						
16.10-29.10	24,0	0,00091	0,0012	0,0036	0,333	0,00019

Таб. 1. Содержание полимера в потоках производства стирола в период опытно-промышленного пробега

колонне при вакууме – 100 мм рт.ст. Сначала отгоняли «легкую» часть (~ 30 %), содержащую толуол, который вводился в ингибирующую систему как растворитель, затем отделяли стирол от высококипящих примесей (~ 80 %), моделируя работу колонны выделения стирола.

Результаты эксперимента показали, что все показатели соответствуют нормам по ГОСТ 10003-90 «Стирол».

Промышленные испытания

На блоке дегидрирования этилбензола предусмотрено ингибирование контактного газа и углеводородного конденсата. В качестве ингибитора на этом этапе производства использовались стеариновая кислота и Основание Манниха в растворителе (толуольная фракция).

Переход со стеариновой кислоты на 70 %-ную 2-этилгексановую проводился в три этапа:

первый этап – подача 95 %-ной 2-этилгексановой кислоты с 1,5-2-кратным избытком (за норму взято регламентированное количество стеариновой кислоты); продолжительность этапа – 2 недели

второй этап – подача 95 %-ной 2-этилгексановой кислоты без избытка; продолжительность этапа - 2 недели

третий этап – подача 70 %-ной 2-этилгексановой кислоты без избытка.

Контроль за процессом осуществлялся по содержанию полимера в углеводородном конденсате, поступающем из резервуара промпарка на ректификацию.

Кроме того, отслеживали количество полимера по кубам ректификационных колонн:

- колонна выделения бензол-толуольной фракции (отбор с насоса Н-308)
- колонна выделения этилбензола (отбор с насоса Н-318)
- колонна выделения товарного стирола (отбор с насоса Н-328) и в товарном стироле (отбор с насоса Н-327).

Технология приготовления ингибирующей смеси с 2-этилгексановой кислотой существенно не изменилась.

Перед заменой стеариновой кислоты на 2-этилгексановую в течение недели производили отбор углеводородного конденсата на определение концентрации полимера. Средние статистические данные приведены в таблице 1.

Проведение опытно-промышленного пробега осложнялось отсутствием норм по содержанию полимера во всех точках, кроме товарного стирола (не более 0,001 мас. %).

После перехода со стеариновой кислоты на 95 %-ную 2-этилгексановую в период работы с 1,5 - 2-х-кратным избытком результаты по количеству полимера в потоках существенно не изменились (таблица).

При получении стабильных результатов по концентрации полимера в Н-404 в период работы с дозированием 1,5 – 2-х-кратного избытка 2-этилгексановой кислоты было принято решение дозировать кислоту без избытка.

После перехода с 95 %-ной 2-этилгексановой кислоты на 70 %-ную ухудшения показателей качества товарного стирола не наблюдалось.

На этапе ингибирования 70 %-ной 2-этилгексановой кислотой негативных моментов и тенденций на производстве не наблюдалось. Необходимость в возобновлении подачи стеариновой кислоты отсутствует.

В настоящее время на ЗАО «СибурХимпром» стирол перерабатывается в полистирол вспенивающийся (ПСВ) Alpharog, предназначенный для изготовления термоформованных тепло- и звукоизоляционных блоков (рисунок 3). ■

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Мейли А. Оптимизация процесса дистилляции стирола. // Нефтегазовые технологии. № 2, март-апрель 1999 г., с. 49-50.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Москва, Химия, 1981, с. 478.
3. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова. Ленинград, Химия, 1978, т. 2, с. 383.
4. Резова А.К. и др. Получение стирола и ингибирование его самопроизвольной полимеризации. Тематический обзор, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1974, с. 28.
5. Пат. РФ 2046804, 1995.
6. Пат. РФ 2075468, 1997.



Рис. 3.