

Е. В. Комарова (ст.преп.), Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф., зав. каф.)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОЧИСТКИ ВОДНОГО КОНДЕНСАТА ОТ СТИРОЛА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел (347)2429579; e-mail: ket87v@mail.ru

E. V. Komarova, T. R. Prosochkina

PROSPECTIVE DIRECTIONS OF PURIFICATION OF WATER CONDENSATE FROM STYRENE

Ufa State Petroleum Technological University
1, KosmonavtovStr, 450064, Ufa, Russia; ph. (347)2429579; e-mail: ket87v@mail.ru

Выполнено сопоставление условий и результатов традиционного процесса очистки водного конденсата при производстве стирола методом ректификации с водяным паром и возможных альтернативных способов осуществления этого процесса — аэрации, адсорбции и экстракции. Разработаны принципиальные технологические схемы реализации этих процессов на установке производства стирола методом дегидрирования этилбензола с водяным паром, выявлены их преимущества и недостатки.

Ключевые слова: адсорбция; аэрация; бензол; полимеризация; полистирол; полимерные отложения; ректификация; стирол; толуол; экстракция.

В настоящее время мировой рынок пластических масс и синтетических каучуков характеризуется значительным ростом и расширением ассортимента, что обуславливает увеличение потребности в стироле как мономере в нефтехимической цепочке получения конечной продукции. Темпы увеличения мирового потребления стирола превышают среднегодовой прирост производственных мощностей, достигая максимума в странах АТР — Китае, Индии и на Ближнем Востоке. В РФ потребность в стироле долгое время обуславливалась только спросом на полистирольную продукцию, однако, в последние годы в связи с введением новых производств бутил-стирольных каучуков, наблюдается изменение в структуре потребления стирола. Кроме того, на российском рынке фиксируется дефицит всех видов полистирола. Рост спроса на внутреннем рынке в период 2017–2020 гг. привел к среднего-

The conditions and results of the traditional process of purification of water condensate in the production of styrene by rectification with water vapor and possible alternative methods of this process — aeration, adsorption and extraction - are compared. The basic technological schemes for the implementation of these processes at the styrene production plant by dehydrogenation of ethylbenzene with water vapor have been developed, and their advantages and disadvantages have been identified.

Key words: adsorption; aeration; benzene; extraction; polymer deposits; polymerization; polystyrene; rectification; styrene; toluene.

довому приросту производства полимеров стирола в первичных формах на 1.5%. В течение 2020 г. произведено 580703 т полимеров стирола в первичных формах, что на 5.9% превышает результаты 2019 г., а в мае 2021 г. производство выросло на 2.6% к уровню мая прошлого года и составило 51822.5 т. Основными сегментами потребления полистирола являются строительство, производства упаковки и бытовой техники. Доля экспорта стирола в России заметно снижается, производство стирола становится более ориентированным на внутреннюю переработку^{1–5}.

Основным методом производства стирола является дегидрирование этилбензола, характеризующееся относительно невысокой капиталоемкостью, проведением процесса в одну стадию, более низким давлением и образованием меньшего числа побочных продуктов по сравнению, например, с технологией совместного производства стирола и оксида пропилена^{6–9}.

Дата поступления 04.06.21

Процесс дегидрирования чаще всего осуществляется в двух высокотемпературных адиабатических реакторах на стационарном слое железоксидного катализатора с промежуточным подогревом реакционной смеси^{10, 11}. Температура в реакторах поддерживается теплообменом смешения этилбензола с перегретым водяным паром, подаваемым одновременно с сырьем на вход реактора. Продукты реакции, содержащие значительные количества водяного пара, продукты дегидрирования и непрореагировавший этилбензол поступают на охлаждение, где конденсируются. Несконденсировавшиеся газы после отделения от жидких углеводородов и компримирования отправляются в систему газового топлива. Жидкость методом отстаивания разделяется на водный конденсат и продукты дегидрирования. Из углеводородной смеси дегидрирования, состоящей из стирола, непрореагировавшего этилбензола, побочных продуктов - бензола, толуола и других более высококипящих углеводородов, с предварительной подачей ингибитора полимеризации фракционированием выделяют стирол. Водная фаза (технологический конденсат), содержащая остаточные концентрации углеводородов, требует очистки, для дальнейшего ее

использования в качестве котловой воды для генераторов технологического пара или общезаводских котельных (рис. 1).

Благодаря использованию интегрированной реакторной системы и проведению процесса в адиабатических реакторах при минимально возможном давлении удастся снизить кратность подаваемого водяного пара к сырью со значений (2.5–3):1 до (1–1.15):1 мас.^{6, 12}. Однако, поскольку проектная мощность современной установки производства стирола может достигать 700 тыс. т в год, при конденсации продуктов дегидрирования возможно образование около 1 млн т в год водного конденсата. В связи с этим возникает необходимость тщательного удаления остаточных углеводородов, способствующая высокой нагрузке на блок очистки водного конденсата, который, в этом случае, становится «узким местом» производства стирола.

Для очистки водного конденсата от стирола и других побочных продуктов дегидрирования, находящихся как в растворенном виде (в пределах значений его растворимости), так и в виде эмульсии, наиболее часто на производстве используется метод ректификации с водяным паром ввиду его доступности и простоты

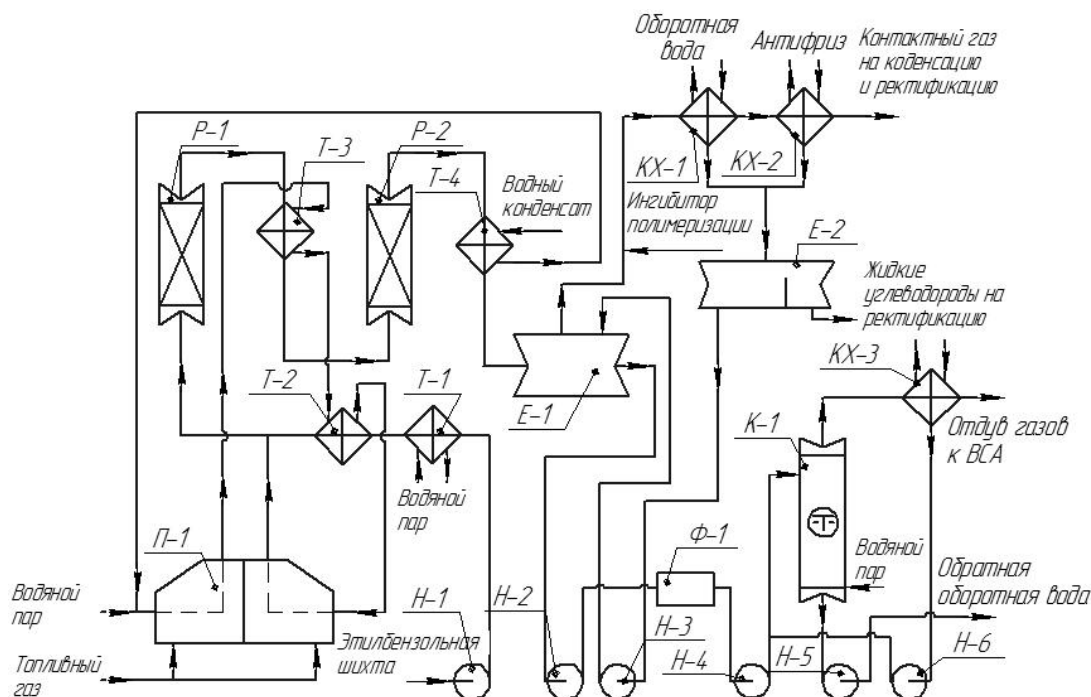


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема стадий конденсации и очистки водного конденсата производства стирола: P-1,2 – реакторы дегидрирования этилбензола; П-1 – пароперегревательная печь; Т-1 – испаритель этилбензольной шихты; Т-2 – перегреватель этилбензольной шихты; Т-3 – подогреватель реакционной смеси; Т-4 – котел-утилизатор для выработки вторичного водяного пара; Е-1 – пенный аппарат; КХ-1,2 – конденсаторы-холодильники для охлаждения контактного газа; Е-2 – емкость отстоя продуктов дегидрирования от воды; Ф-1 – фильтры для очистки от катализаторной пыли; К-1 – колонна ректификации очистки водного конденсата острым водяным паром; КХ-3 – конденсатор-холодильник; Н-1-6 – насосы

обслуживания. При средней концентрации стирола в сырье колонны, равной 67.83 мг/дм^3 , концентрация стирола в кубе в результате очистки снижается до средних значений 0.22 мг/дм^3 . Однако водный конденсат, выходящий из куба колонны, содержит частицы полистирола, образующиеся при повышенных температурах в отпарной колонне К-1 (рис.1) за счет самопроизвольной полимеризации стирола. Поэтому снижение концентрации стирола может происходить только за счет процессов полимеризации. Существенным недостатком процесса ректификации с использованием водяного пара является то, что при выработке вторичного водяного пара частицы полистирола формируют полимерные отложения на стенках оборудования и ограничивают применение водного конденсата. Кроме того, нормативные требования к котловой воде ограничивают содержание углеводов в водном конденсате в зависимости от давления пара в пределах от 0.3 до 5 мг/кг ¹³. В случае ограничений по нижней границе, концентрация стирола в кубе колонны, периодически достигающая значений 3.5 мг/кг, не соответствует нормативным требованиям. Эти недостатки являются существенным основанием для поиска альтернативных способов очистки водного конденсата от стирола, которые могут осуществляться при условиях, предотвращающих самопроизвольную полимеризацию последнего.

Материалы и методы исследования

Нами рассмотрены следующие способы очистки водного конденсата от стирола:

- аэрация конденсата воздухом;
- адсорбция стирола из конденсата;
- экстракция с извлечением стирола из конденсата.

Концентрация стирола в водном конденсате до и после очистки определялась путем анализа пробы, полученной экстракцией стирола из конденсата растворителем CCl_4 на лабораторном хроматографе ЛХМ 8МД в насадочной колонке с детектором по теплопроводности ¹⁴.

Аэрация. Лабораторная установка для процесса аэрации водного конденсата (рис. 2а) представляет собой колонный аппарат объемом 30 мл (диаметром 2 см и высотой 9 см), заполненный керамической насадкой – кольцами Рашига, оборудованный снаружи электрической спиралью для поддержания температуры и термопарой. В верхнюю часть аппарата из сырьевой емкости осуществляется подвод водного конденсата, содержащего стирол, а в нижнюю – воздуха. Расход воздуха определяется с помощью газовых часов, расход подачи сырья регулируется краном. Отбор продукта после аэрации осуществляется с низа аппарата, температура в котором поддерживается на уровне 50°C . Регистрация температуры осуществляется с применением термопары ТХК. Время пребывания сырья в зоне аэрации со-

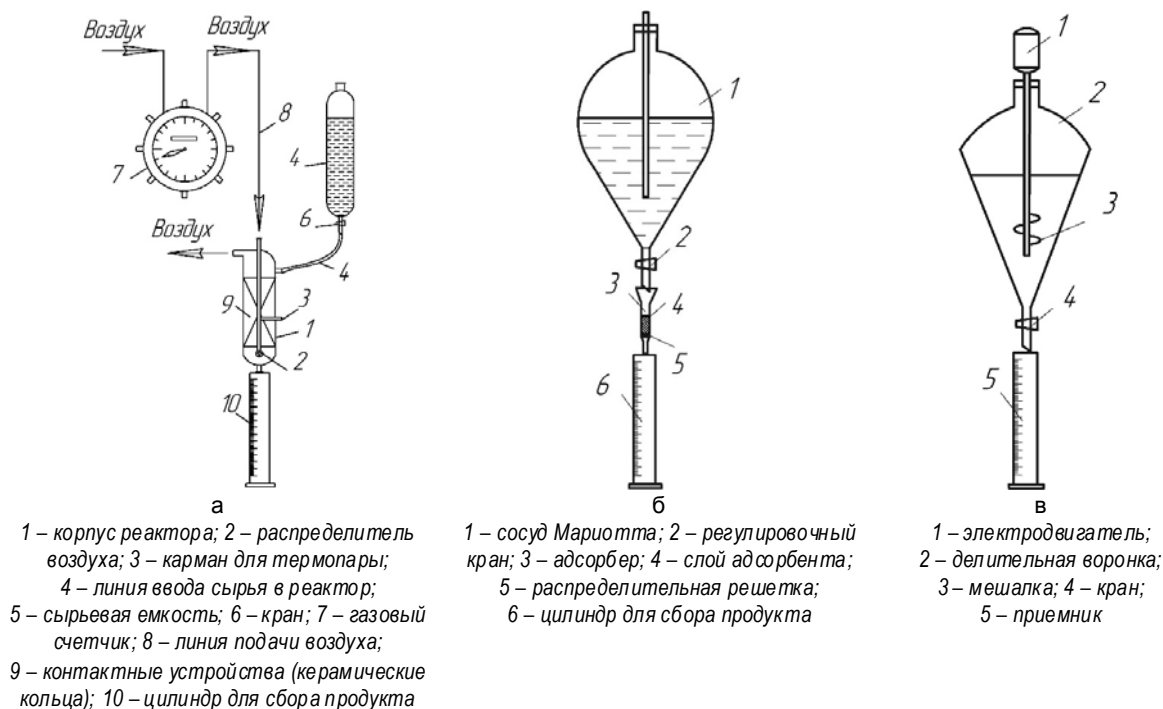


Рис. 2. Схемы экспериментальных установок: а – установка аэрации в насадочной колонке; б – установка адсорбции; в – установка однократной экстракции

ставляет 5 мин, скорость подачи сырья — 0.36 л/ч, концентрация стирола в исходной смеси — 20.5 мг/кг.

Адсорбция. Для исследования эффективности процесса адсорбции стирола для очистки водного конденсата использована лабораторная установка (рис. 2б), состоящая из адсорбера диаметром 10 мм, заполненного слоем одного из трех адсорбентов — активированного угля АГ-3, активированного угля БАУ и пористого углеродного материала на основе нефтяного пека, расположенном на распределительной решетке, препятствующей уносу частиц адсорбента. Подача конденсата осуществляется из сосуда Мариотта. Продукт после адсорбции собирается в приемнике и анализируется.

Экстракция. Лабораторная установка для процесса однократной экстракции (рис. 2в) состоит из делительной воронки с мешалкой, приводимой в действие электроприводом, в которую загружается исходная смесь и растворитель (смесь толуола и бензола в соотношении 6:4 об.). Затем смесь интенсивно перемешивается в течение 10 мин и отстаивается не менее 15 мин до появления четкой границы раздела экстракционной и рафинатной фаз. Далее производится разделение фаз методом отстаивания. Рафинатный и экстракционный растворы сливаются поочередно из делительной воронки и анализируются хроматографическим методом на содержание стирола, бензола и толуола. Расход экстрагента на сырье составляет 1:20 об. Объем экстрагируемого сырья — 300 мл, экстрагента — 15 мл (9 мл толуола, 6 мл бензола).

Результаты и их обсуждение

Аэрация. Количество стирола при переходе в паровую фазу из жидкой фазы водного конденсата определяется законами фазового равновесия. Поскольку стирол является летучим соединением, ввод воздуха эквивалентен снижению его парциального давления и понижению температуры кипения, что способствует его переходу из конденсата в паровую фазу в ректификационной колонне. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

При очистке водного конденсата ректификацией с водяным паром помимо удаления остаточных углеводородов происходит деаэрация водного конденсата¹⁵. Целью процесса деаэрации является удаление кислорода воздуха и углекислого газа для предотвращения в дальнейшем коррозии оборудования. Представляет интерес вариант совмещения двух процессов аэрации и деаэрации в одной колонне.

Таблица 1
Результаты эксперимента по аэрации стирола из водного конденсата

Расход воздуха, кг/ч	Удельный расход воздуха, кг/(кг конденсата·ч)	Содержание стирола, мг/кг		Степень очистки от стирола, %
		до аэрации	после аэрации	
$1.44 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	20.50	4.50	78.05
$7.82 \cdot 10^{-3}$	$2.17 \cdot 10^{-2}$	20.50	3.93	80.83
$6.67 \cdot 10^{-2}$	0.185	20.50	3.12	84.78
0.77	2.14	18.17	1.60	91.19
1.67	4.64	18.17	0.52	97.14
2.67	7.42	18.17	0.49	97.30

Аэрация водного конденсата может осуществляться в верхней части колонны ниже зоны питания (например, на двадцать пятой тарелке при подаче сырья на тридцатую), а деаэрация, соответственно, в нижней части колонны с использованием водяного пара (рис. 3). В этом случае время пребывания стирола в жидкой фазе колонны уменьшится за счет его перехода в паровую фазу, что позволит снизить вероятность образования полимерных частиц в жидкой фазе колонны.

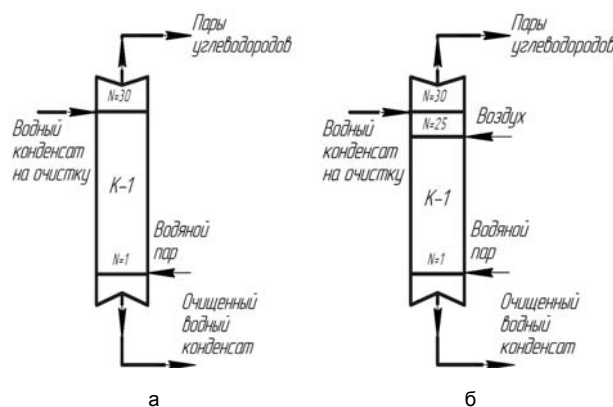


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема очистки водного конденсата производства стирола: а — в ректификационной колонне методом ректификации с водяным паром; б — в ректификационной колонне совмещенным методом аэрации и ректификации с водяным паром

Адсорбция. Процесс адсорбции для очистки сточных вод от примесей достаточно эффективен в качестве доочистки как заключительной стадии для удаления низких концентраций веществ. Однако этот процесс является достаточно дорогостоящим, поэтому его применение целесообразно, как правило, при низкой концентрации адсорбата в очищаемом сырье. При очистке водных конденсатов производства стирола его концентрация в жидкой фазе варьируется в диапазоне от 13 до 95 мг/кг, поэтому использование адсорбции может быть

целесообразным. Нами проанализирована адсорбционная активность трех адсорбентов — активированных углей марок АГ-3 и БАУ, а также фракции 0.1–0.2 мм пористого углеродного материала на основе нефтяного пека по отношению к стиролу при извлечении его из водной фазы (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют о достаточной эффективности использования метода адсорбции при очистке водного конденсата от стирола (рис. 4).

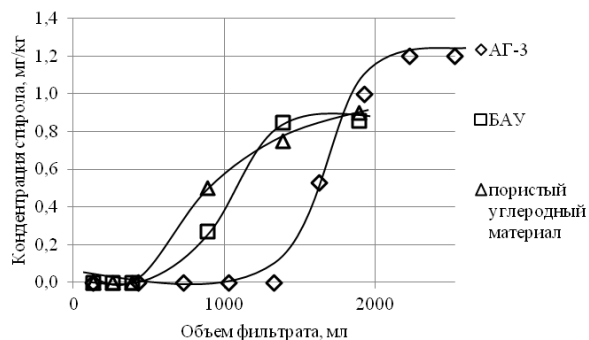


Рис. 4. Выходная кривая адсорбции стирола на различных адсорбентах

Большую активность в отношении стирола проявил активированный уголь АГ-3. При проведении эксперимента обнаружилось явление высокого гидравлического сопротивления при пропускании конденсата через слои адсорбентов, что при реализации процесса будет скомпенсировано избыточным давлением потока водного конденсата.

Производственный процесс получения стирола методом дегидрирования этилбензола характеризуется высокими значениями удельного расхода водного конденсата, отправляемого на очистку. В то же время, значения активности адсорбента, полученные экспериментальным путем, показывают возможность использования процесса непрерывной адсорбции, реализуемой в двух параллельно работающих адсорберах А-1 и А-2 (рис. 5).

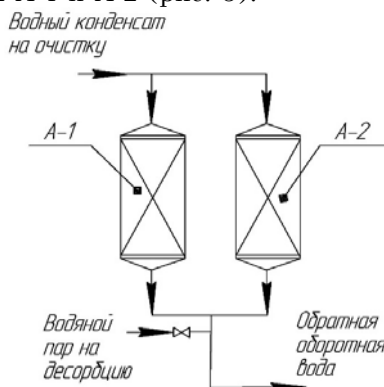


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема блока очистки водного конденсата производства стирола методом адсорбции

Для регенерации адсорбента может осуществляться десорбция острым водяным паром непосредственно на установке. Другим вариантом является использование сменных утилизируемых кассет с адсорбентом.

Таблица 2

Результаты адсорбционной очистки водного конденсата от стирола

№	Конц-я стирола в исходной смеси, мг/кг	Адсорбент	Масса адсорбента, г	Объем сырья, мл	Содержание стирола в конденсате после адсорбции, мг/кг	Динамическая активность адсорбента, %
1	17.61	активированный уголь АГ-3	0.5	130	отс.*	3.08
				260	отс.	
				390	отс.	
				890	0.5	
				1390	0.75	
				1890	0.9	
2	13.20	активированный уголь БАУ	0.48	130	отс.	2.42
				260	отс.	
				390	отс.	
				890	0.27	
				1390	0.85	
				1890	0.86	
3	17.61	фракция 0,1-0,2 мм пористого углеродного материала на основе нефтяного пека ¹⁶	1	130	отс.	2.85
				430	отс.	
				730	отс.	
				1030	отс.	
				1330	отс.	
				1630	0.53	
				1930	1.00	
				2230	1.20	
				2530	1.20	

*отсутствие в пределах обнаружения метода анализа

Экстракция. Процесс однократной экстракции с использованием в качестве растворителя бензол-толуольной смеси позволяет снизить содержание стирола в конденсате до 5 мг/кг (табл. 3).

Таблица 3

Результаты очистки водного конденсата от стирола методом однократной экстракции

Анализируемая проба	Содержание стирола, мг/кг	Содержание толуола, мг/кг	Содержание бензола, мг/кг
Исходное сырье	12.90	-	-
Рафинатный раствор	5	23	49
Экстрактный раствор	158	208	71.6

Кроме того, в рафинатном растворе обнаружались остаточные концентрации углеводов растворителя, что не решает проблему очистки водного конденсата от углеводов. При осуществлении процесса непрерывной экстракции возможно получить лучшие результаты по остаточной концентрации стирола, а при правильном регулировании процесса остаточное содержание толуола и бензола не должно превышать их предельных растворимостей. В результате расчета процесса многократной экстракции с той же кратностью растворителя к сырью, предельно допустимая концентрация стирола достигается уже на четвертой ступени процесса (рис. 6).

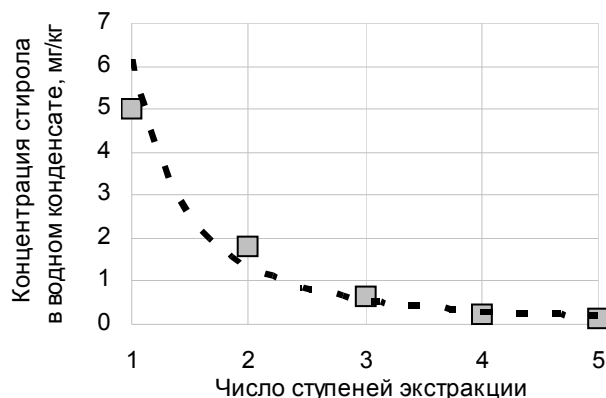


Рис. 6. Зависимость концентрации стирола в водном конденсате от числа ступеней экстракции

Преимуществом данного метода является простота переоборудования установки очистки водного конденсата методом ректификации с водяным паром на процесс многоступенчатой противоточной экстракции (рис. 7).

Литература

1. Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Ахметов И.Г. Химически стойкий ударопрочный полистирол. предпосылки создания производства в РФ // Пластические массы. — 2018. — №5-6. — С.61-64.

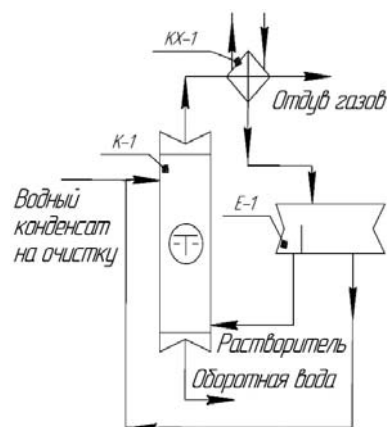


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема очистки водного конденсата производства стирола методом экстракции: К-1 — колонна экстрактивной ректификации; Е-1 — емкость-отстойник; КХ-1 — конденсатор-холодильник

Таким образом, проблема самопроизвольной полимеризации стирола в ректификационной колонне при очистке водного конденсата в производстве стирола может быть решена заменой способа очистки методом ректификации с водяным паром на аэрацию с ректификацией с водяным паром, адсорбцию на активированных углях или экстракцию. При осуществлении каждого из этих способов снижается либо общая температура процесса, либо время пребывания стирола в зоне повышенных температур, что позволяет снизить скорость термической самопроизвольной полимеризации, и, как следствие, избегать образования полимерных частиц в водном конденсате и полимерных отложений на стенках оборудования. Для реализации любого из предлагаемых нами способов очистки от стирола необходима реконструкция существующего блока очистки. В то же время достигаемый результат снижения содержания стирола в оборотной воде до допустимых значений позволит использовать собственные ресурсы для выработки вторичного водяного пара. Это приведет к существенному уменьшению количества оборотной воды, используемой на разбавление. Для того, чтобы осуществить окончательный выбор конкретного способа очистки требуется выполнить сопоставительный экономический анализ эффективности реконструкции блока очистки.

References

1. Tkacheva E.N., Trifonova O.M., Akhmetov I.G. *Khimicheski stoykiy udaroprochnyi polistirol. Predposylki sozdaniya proizvodstva v RF* [Chemically resistant high impact polystyrene.

2. Мустафаева Р.М., Салаева З.Ч., Мамедалиев Г.М. Поиск новых решений в способах получения стирола // Вопросы химии и химической технологии.— 2010.— №5.— С.9-16.
3. Волкова А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды.— М.: ВШЭ, 2019.— 70 с.
4. Абзалилова Л.Р. Традиционные и инновационные материалы в промышленности синтетических каучуков в России и мире.— Казань: Изд-во КНИТУ, 2013.— 148 с.
5. Рынок полистирола в России 2015–2021 гг. Цифры, тенденции, прогноз // [Электронный ресурс]. <https://tk-solutions.ru/russia-rynok-polistirola>.
6. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза.— М.: Высшая школа, 2010.— 408 с.
7. Патент РФ №2292327. Способ получения стирола / М.Н. Рогов, Х.Х. Рахимов, М.Х. Ишмиyarov, С.И. Мячин, А.В. Прокопенко, Г.Н. Мельников, Ю.М. Цаплин, М.Л.Павлов, Р.А. Басимова, Ю.И. Борисенко // Б.И.— 2007.— №3.
8. Патент РФ №2322432. Способ получения стирола / ВОО «Синтезкаучукпроект» // Б.И.— 2008.— №11.
9. Журавлева К.А., Назаров А.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола // Вестник Казанского технологического университета.— 2012.— Т.15, №11.— С.149-152.
10. Woodle G.B. Styrene // Encyclopedia of Chemical Processing.— London: Taylor & Fransis.— 2006.— Pp.2859-2869.
11. Cavani F., Trifiro F. Alternative processes for the production of styrene / Applied Catalysis A: General.— 1995.— №133.— Pp.219-239.
12. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтехимии.— СПб.: ЦОП «Профессия», 2015.— 752 с.
13. Нормы качества питательной воды и пара, организация водно-химического режима и химического контроля паровых стационарных котлов-утилизаторов и энерготехнологических котлов РД 24.032.01-91.
14. Комарова Е.В., Егорова Н.А., Жирнов Б.С., Тагиров М.А. Анализ водных растворов стирола методом газо-жидкостной хроматографии // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2018.— №10.— С.22.
15. Павлова В.Р. Деаэрация питательной воды // Молодежная наука в развитии регионов.— 2019.— Т.1.— С.205-208.
16. Кугатов П.В., Баширов И.И., Жирнов Б.С. Пористый углеродный материал на основе нефтяного пека // Химия твердого топлива.— 2014.— №5.— С.21-25.
- prerequisites for the creation of production in the Russian Federation]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2018, no.5-6, pp.61-64.
2. Mustafaeva R.M., Salaeva Z.Ch., Mamedaliev G.M. *Poisknovyykh resheniy v sposobakh polucheniya stirola* [Search for new solutions in methods of producing styrene]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Chemistry and chemical technology issues], 2010, no.5, pp.9-16.
3. Volkova A.V. *Rynok bazovykh produktov neftekhimii: olefiny i aromaticheskie uglevodороды* [Market for basic petrochemical products: olefins and aromatic hydrocarbons]. Moscow, HSE University Publ., 2019, 70 p.
4. Abzalilova L.R. *Traditsionnye i innovatsionnye materialy v promyshlennosti sinteticheskikh kauchukov v Rossii i mire* [Traditional and innovative materials in the synthetic rubber industry in Russia and the world]. Kazan', KNRTU Publ, 2013, 148 p.
5. Polystyrene market in Russia 2015-2021 Figures, trends, forecasts // <https://tk-solutions.ru/russia-rynok-polistirola>
6. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. *Printsipy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Principles of the technology of basic organic and petrochemical synthesis]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2010, 408 p.
7. Rogov M.N., Rakhimov Kh.Kh., Ishmiyarov M.H., Myachin S.I., Prokopenko A.V., Mel'nikov G.N., Caplin Yu.M., Pavlov M.L., Basimova R.A., Borisenko Yu.I. *Sposob polucheniya stirola* [Method for producing styrene]. Patent RF, no.2292327, 2007.
8. VJSC «Sintezkauchukproekt». *Sposob polucheniya stirola* [Method for producing styrene]. Patent RF, no. 2322432, 2008.
9. Zhuravleva K.A., Nazarov A.A. *Poluchenie stirola degidrirovaniem etilbenzola* [Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene] *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [KSTU Bulletin], 2012, vol.15, no.11, pp.149-152.
10. Woodle, G.B. [Styrene. Encyclopedia of Chemical Processing]. London, Taylor&Fransis, 2006, pp.2859-2869.
11. Cavani F., Trifiro F. [Alternative processes for the production of styrene]. *Applied Catalysis A: General.*, 1995, no.133, pp.219-239.
12. Meyers R.A. *Osnovnye protsessy neftekhimii* [The main processes of petrochemistry. Directory]. St. Petersburg, Professiya Publ, 2015, 752 p.
13. Guidance document RD 24.032.01-91. <https://docs.cntd.ru/document/1200032131>
14. Komarova E.V., Egorova N.A., Zhirnov B.S., Tagirov M.A. *Analiz vodnykh rastvorov stirola metodom gazozhidkostnoy khromatografii* [Analysis of aqueous styrene solutions by gas-liquid chromatography]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Refining and petrochemicals], 2018, no.10, p.22.
15. Pavlova V.R. *Deaeratsiya pitatel'noy vody* [Feed water deaeration]. *Molodezhnaya nauka v razviti regionov* [Youth science in the development of regions], 2019, vol.1, pp.205-208.
16. Kugatov P.V., Zhirnov B.S., Bashirov I.I. [Porous carbon material based on petroleum pitch]. *Solid Fuel Chemistry*, 2014, vol.48, no.5, pp.293-297.