

مقدمه

در دو مقاله قبلی تاریخچه، خواص، میزان تولید و مصرف، کاربردها و روشهای تولید استیرن به طور خلاصه مورد بحث قرار گرفت و پارامترهای مهم در طراحی رآکتور استیرن بررسی شدند. با اینکه روش هیدروژن گیری مستقیم از اتیل بنزن در حضور کاتالیزور مزایایی نسبت به سایر روشها دارد ولی به علت نزدیک بودن نقطه جوش اتیل بنزن به استیرن و در نتیجه مشکل بودن تفکیک آنها از یک دیگر، تا مدتها در صنعت متداول نبود و اغلب از روشهای پیرولیز هیدروکربنها، آب گیری از الکلها و هیدروهالوژن زدائی اتیل بنزن جهت تولید استیرن استفاده می کردند. در دهه های اخیر که مسئله جدا کردن اتیل بنزن از استیرن در برجهای تقطیر بلند امکان پذیر شد روش هیدروژن گیری از اتیل بنزن به سرعت متداول گشت به طوری که در حال حاضر حدود ۹۰ درصد استیرن

استیرن

Styrene (3)

تألیف: دکتر حسن دبیری اصفهانی

واژه های کلیدی



چکیده

در این مقاله تولید استیرن از طریق هیدروژن گیری از اتیل بنزن در حضور کاتالیزور و با استفاده از رآکتورهای آدبایاتیک و ایزوترمال همراه با نمودارهای جریان و شرایط تولید بیان شده است.

Key Words:

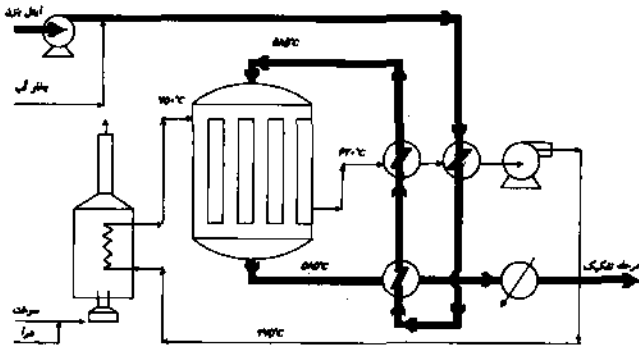
Styrene, Ethylbenzene, Reactor, Temperature, Pressure

تولیدشده توسط روش مذکور است و به همین علت در این مقاله به شرح مفصل این روش مبادرت شده است.

ساخت استیرن

استیرن توسط هیدروژن گیری از اتیل بنزن و در حضور کاتالیزور تهیه می شود و مراحل ساخت آن عبارتند از:

- مرحله راکتور،
 - مرحله تفکیک،
 - مرحله تخلیص و ذخیره سازی
- که در نمودار ۱ بطور کلی نشان داده شده اند.



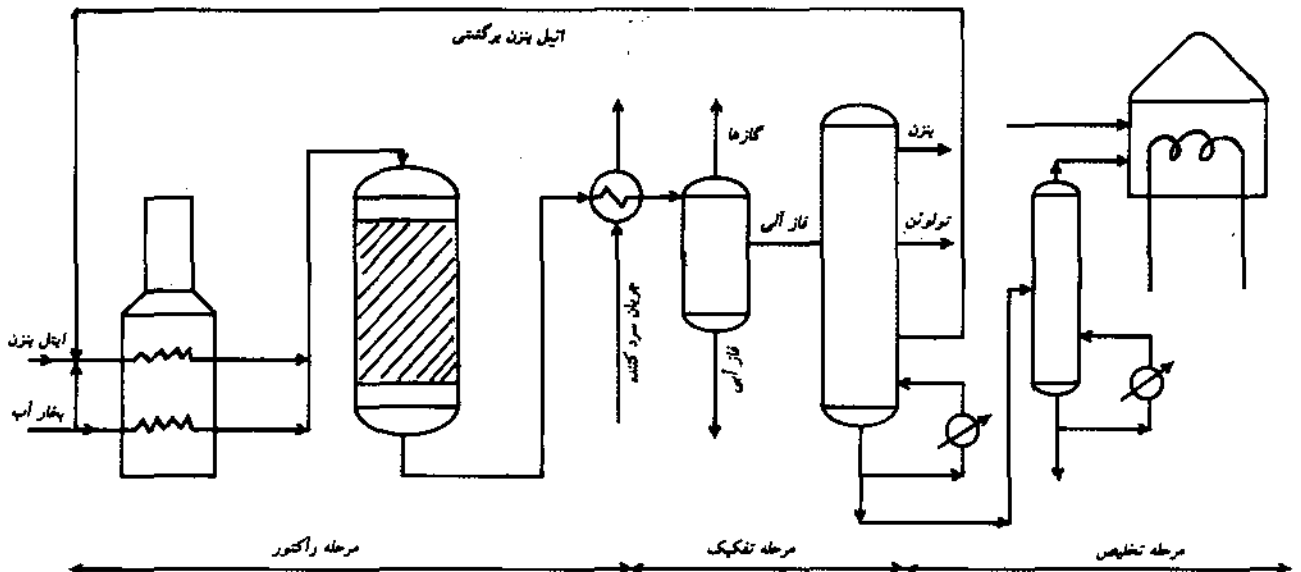
نمودار ۲ - مرحله راکتور (ایزوترمال)

مبدل های گرمایی وارد مرحله تفکیک می گردد. از طرف دیگر سیال که در کوره، داغ می شود در اطراف لوله های پر شده از کاتالیزور در داخل راکتور، جریان می یابد. این سیال پس از خروج از راکتور و گرم کردن مقدماتی خوراک راکتور مجدداً به کوره برمی گردد. در این روش سعی شده است که با تأمین گرما در بستر کاتالیزور و توسط سیال داغ بطور غیرمستقیم از افت دما در اثر واکنش جلوگیری شود. ضمناً نسبت مولی بخار آب به اتیل بنزن حدود ۷ به ۱ و دما در بستر کاتالیزور در گستره ۶۱۰°C - ۵۸۰°C کنترل می شود. مصرف کم بخار آب و پایین بودن دما در راکتورهای ایزوترمال سبب برتری پازده واحدهای طراحی شده با سیستم ایزوترمال در حد ۳ الی ۴ درصد نسبت به واحدهای طراحی شده با سیستم آدیاباتیک می گردد. البته باید در نظر داشت که هزینه های سرمایه گذاری برای سیستم های ایزوترمال با توجه به پیچیده بودن راکتورهای آن تا حدی گرانتر است. در این نوع راکتورها برای ظرفیتهای اقتصادی قطر هر لوله ۱۰ تا ۲۰ سانتی متر و طول آنها ۲/۴ تا ۳/۷ متر است.

مرحله راکتور

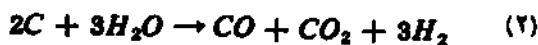
چون واکنش ۱ گرماگیر است و برای تبدیل هر پوند اتیل بنزن باید ۵۷۰ - ۵۴۰ بی - تی - یو به محیط واکنش گرما داد لذا نحوه گرم کردن خوراک و کاتالیزور از اهمیت خاصی برخوردار است. به همین دلیل پژوهشگران از روشهای مختلفی برای این مهم استفاده کرده اند که مهمترین آنها روشهای ایزوترمال و آدیاباتیک اند.

در روش ایزوترمال که اولین بار توسط شرکت بادیش آیلین سودا فابریک (BASF) به ثبت رسید گرمایی واکنش از طریق تبادل گرما بین یک سیال گرم و خوراکی که از داخل کاتالیزور عبور می کند تأمین می شود. نحوه عمل با توجه به نمودار ۲ بدین ترتیب است که خوراک راکتور (مخلوطی از اتیل بنزن و بخار آب) پس از گرم شدن مقدماتی در مبدل های گرمایی وارد بستر کاتالیزور در لوله های راکتور می شود تا در واکنش شرکت کند. جریان خروجی از راکتور حاوی مقداری اتیل بنزن، استیرن، بنزن، تولوئن، بخار آب و مقداری ناخالصی است که پس از سرد شدن در



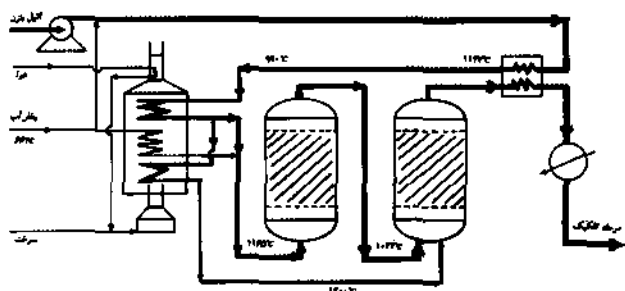
نمودار ۱ - طرح کلی تهیه استیرن از اتیل بنزن

نسبت مستقیم و تقریباً خطی دارد ولی این افزایش به علت شکست گرمایی اتیل بنزن محدود است. البته ازدیاد مقدار بخار آب در رآکتور سبب می‌شود کک حاصله که اغلب روی سطح کاتالیزور می‌نشیند، بر اساس فرمول ۲ از بین برود.



سرعت فضائی با ازدیاد درصد مولی اتیل بنزن به محصولات نسبت معکوس دارد و یا به عبارت دیگر ازدیاد سرعت فضائی سبب پایین آمدن زمان اقامت اتیل بنزن در رآکتور می‌شود. و در نتیجه درصد تبدیل مولی اتیل بنزن به محصولات کاهش می‌یابد معمولاً رآکتورها در صنعت طوری طراحی می‌شوند که سرعت فضائی در آنها بین ۰.۱۴ الی ۰.۱۶ متر مکعب مخلوط اتیل بنزن و بخار آب داغ در ساعت برای هر متر مکعب از کاتالیزور باشد.

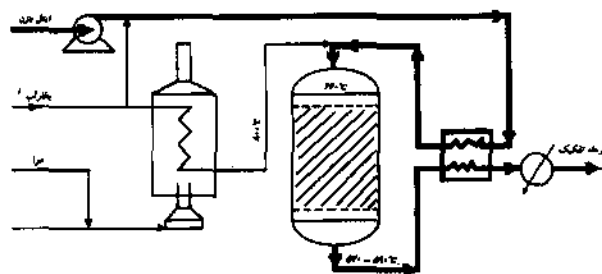
نوع کاتالیزور نیز در میزان درصد تبدیل مولی اتیل بنزن مؤثر است. در واحدهای تجاری اغلب از کاتالیزورهائی استفاده می‌شود که اساس آن اکسید آهن سه ظرفیتی است. مهمترین عیب این کاتالیزور احیا شدن بخشی از آن در محیط رآکتور است که جوی احیا کننده دارد و در نتیجه از فعالیت کاتالیزور کاسته می‌شود و به همین دلیل است که سازندگان این نوع کاتالیزورها مقداری Cr_2O_3 جهت حفاظت از Fe_2O_3 به آن اضافه می‌کنند. همچنین مقداری پتاسیم کربنات به منظور کاهش سرعت تشکیل کک نیز به کاتالیزور اضافه می‌شود. بدین ترتیب فعالیت کاتالیزور و در نتیجه درصد تبدیل اتیل بنزن به محصولات کم نمی‌شود. در چنین شرایطی می‌توان انتظار درصد تبدیل کلی حدود ۴۰ درصد و گزینش (Selectivity) حدود ۹۲ درصد را داشت و اگر دو رآکتور آدیباتیک مانند نمودار ۴ به طور سری وجود داشته باشد درصد تبدیل به ۷۰-۶۵ درصد و با سه رآکتور سری این مقدار به ۹۰-۸۰ درصد افزایش خواهد یافت. البته همان طور که قبلاً نیز بحث شد با بالا رفتن درصد تبدیل کلی، درصد تبدیل اتیل بنزن به استیرن تا حدودی کاهش خواهد یافت.



نمودار ۴ - دو رآکتور آدیباتیک به طور سری

در دهه اخیر برای افزایش درصد تبدیل کلی به ادغام رآکتورهای آدیباتیک و ایزوترمال مطابق با نمودار ۵ نیز مبادرت شده است. در این روش اتیل بنزن با حدود ۱۰ درصد از بخار مورد نیاز مخلوط شده و تا $588^{\circ}C$ گرم می‌شود. بقیه بخار نیز تا $800^{\circ}C$ گرم می‌شود و از ماریچی داخل رآکتور ایزوترمال که برای تأمین گرمای واکنش تعبیه شده است

در روش آدیباتیک که اولین بار توسط شرکت داوکیمال (Dow Chemical) به ثبت رسید، گرمای واکنش از طریق مقدار زیادی بخار آب داغ همراه با اتیل بنزن ورودی به رآکتور تأمین می‌شود. نحوه عمل با توجه به نمودار ۳ بدین ترتیب است که ابتدا اتیل بنزن با مقداری بخار آب اشباع (۱۰ درصد از کل بخار آب) مخلوط می‌شود و سپس این مخلوط پس از گرم شدن مقدماتی همراه با بخار آب داغ (۹۰ درصد باقیمانده) که در کوره داغ شده است وارد بستر کاتالیزور در رآکتور می‌شود. سیال خروجی از رآکتور حاوی مقداری اتیل بنزن، استیرن، بنزن، تولوئن، بخار آب و مقداری ناخالصی پس از سرد شدن در مبدل‌های گرمایی وارد مرحله تفکیک می‌شود. در این روش سعی شده است که با تأمین گرما در بستر کاتالیزور و توسط بخار داغ به طور مستقیم از افت دما در اثر واکنش جلوگیری شود. ضمناً نسبت مولی بخار آب به اتیل بنزن حدود ۱۴ به ۱ و دما در ورودی رآکتور بین $610^{\circ}C$ الی $660^{\circ}C$ کنترل می‌شود.



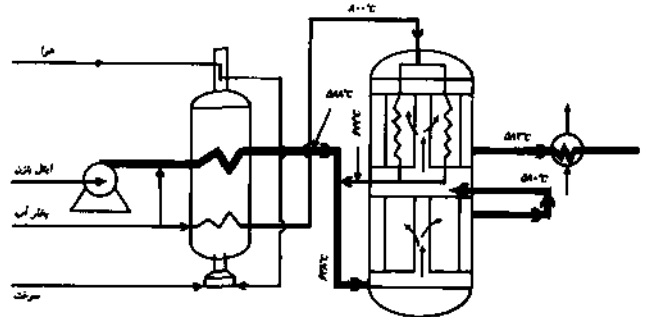
نمودار ۳ - مرحله رآکتور (آدیباتیک)

بالا بودن دما در روش آدیباتیک نسبت به روش ایزوترمال تا حدودی سبب شکست گرمایی (Thermal Cracking) اتیل بنزن می‌شود و به همین دلیل است که زمان اقامت در رآکتورهای آدیباتیک با بهینه سازی شکل هندسی آن در حداقل ممکن طراحی می‌شود. ضمناً محل اختلاط بخار داغ با مخلوط اتیل بنزن و بخار آب را در نزدیکترین محل ورودی به رآکتور اختیار می‌کنند.

اصولاً در مرحله رآکتور، برای یک کاتالیزور مشخص عواملی چون عمر کاتالیزور، درصد تبدیل مولی اتیل بنزن به محصولات (Conversion) و درصد تبدیل مولی اتیل بنزن به استیرن (Selectivity) با پارامترهایی مانند فشار، دما، نسبت بخار آب اتیل بنزن و سرعت فضائی (سرعت حجمی اتیل بنزن در واحد حجم کاتالیزور) تغییر می‌کند. لذا لازم است که در طراحی‌ها پارامترهای فوق برای هر کاتالیزور هم آهنگ و بهینه شود.

چون در رآکتور تعداد عمل‌های خروجی بیش از سولهای ورودی است لذا پایین آوردن فشار جزئی استیرن توسط ازدیاد بخار آب یا توسط پایین آوردن فشار کلی رآکتور (هر کدام که ارزانتر باشد) سبب ازدیاد درصد تبدیل مولی اتیل بنزن به محصولات می‌شود. و در نهایت سرعت واکنش را کم و سرعت واکنشهای جانبی را افزایش می‌دهد. ازدیاد درصد مولی اتیل بنزن به محصولات نیز با افزایش دما

عبور می‌کند. در مدخل رآکتور آدیاباتیک این بخار دارای دمای 677°C با سیال قبلی مخلوط می‌شود و با دمای 638°C وارد بستر کاتالیزور این رآکتور می‌گردد. سپس مخلوط با دمای 580°C وارد بستر کاتالیزور رآکتور ایزوترمال می‌شود و تقریباً با همان دما خارج می‌گردد. در این روش نسبت بخار به اتیل بنزن و درصد تبدیل کلی به ترتیب حدود $11/8$ به 1 و 70 درصد است.



نمودار ۵ - دو رآکتور آدیاباتیک و ایزوترمال به طور سری

مشخصات خوراک ورودی به مرحله تفکیک را برای مثال مانند داده‌های جدول ۱ پیش‌بینی کرد. مرحله تفکیک با توجه به خواص فیزیکی، شیمیایی و درصد بنزن، تولوئن، استیرن خالص و اتیل بنزن در خوراک ورودی طراحی و ساخته می‌شود. یکی از این طراحی‌ها به عنوان مثال در نمودار ۶ نشان داده شده است. در این مثال مواد خروجی از مرحله رآکتور به طور مستقیم با آب سرد شسته می‌شود. در نتیجه دمای مواد پایین آمده ضمناً مواد سنگین و قیری شسته شده و از سیستم خارج می‌شوند. سیال خروجی از بالای شستشو دهنده پس از سرد شدن در ظرف جدا کننده به سه جریان آب، گازهای غنی از هیدروژن و هیدروکربنها تقسیم می‌شود. در برجهای تفکیک کننده بنزن و تولوئن به عنوان محصولات جانبی به آسانی جدا شده و مخلوط اتیل بنزن، استیرن و کمی ناخالصی به برج تفکیک کننده اتیل بنزن فرستاده می‌شود.

جدول ۱- مشخصات خوراک ورودی به مرحله تفکیک

مقدار	متغیر
۲۵۰ درجه سانتی گراد	دما
۱ اتمسفر	فشار
۲۷۱۲ مول درصد (بدون بخار آب)	اتیل بنزن
۲۸۰ مول درصد (بدون بخار آب)	استیرن
۱۲۳ مول درصد (بدون بخار آب)	تولوئن
۱۰۰۵ مول درصد (بدون بخار آب)	بنزن
۳۶۹ مول درصد (بدون بخار آب)	هیدروژن
۳۳۳ مول درصد (بدون بخار آب)	اینتریدکربنیک
۰/۱ مول درصد (بدون بخار آب)	اتیلن
۰/۸ مول درصد (بدون بخار آب)	متان
۰/۲ مول درصد (بدون بخار آب)	اتان
۱/۱۵ مول درصد (بدون بخار آب)	مواد سنگین قیری بخار آب
به مقدار زیاد	

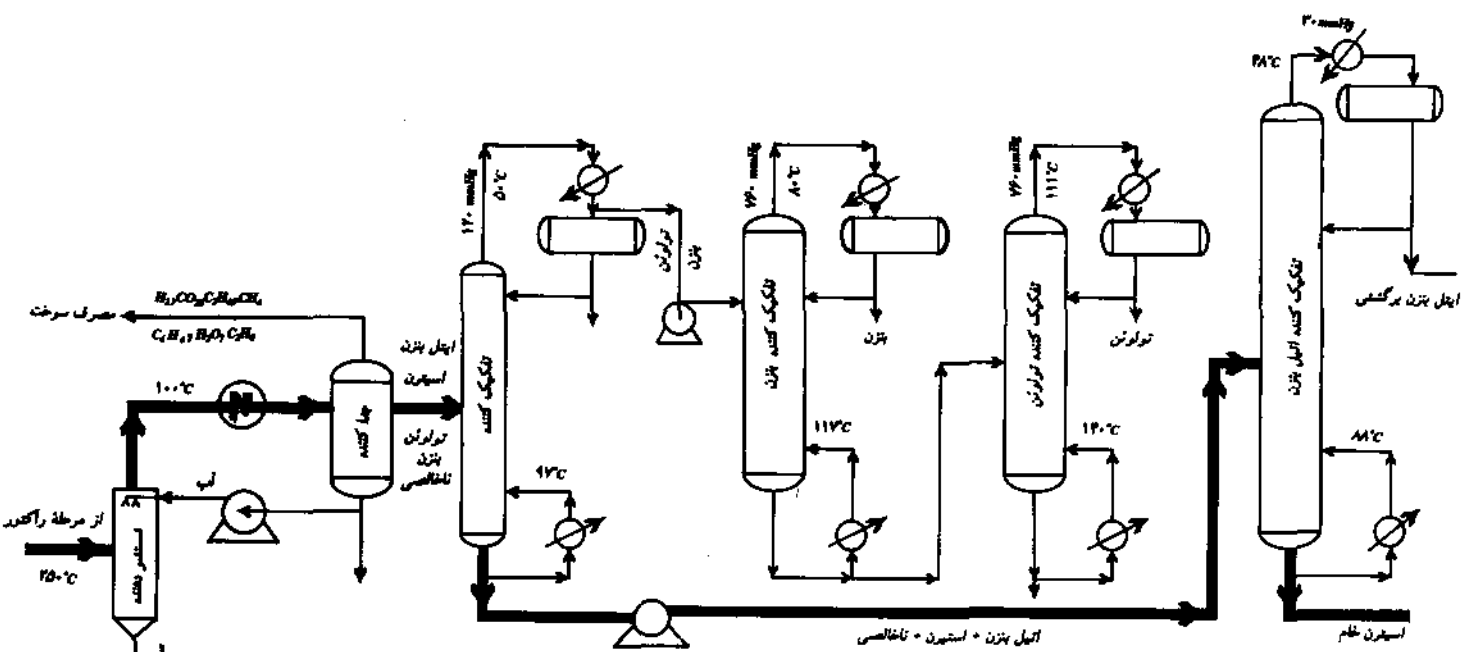
اضافه کردن تعداد رآکتورها در مرحله رآکتور سبب بالا رفتن سرمایه‌گذاریهای اولیه می‌شود ولی از دید سرمایه‌گذاری یا از دید درصد تبدیل و کم شدن هزینه‌های سوخت در عملیات جبران می‌شود. همچنین تعدد رآکتورها استفاده از کاتالیزورهای مختلف را در واحد تولیدی امکان پذیر می‌سازد. در طراحی‌های جدید سعی بر این است که برای به حداقل رسانیدن افت فشار در بستر کاتالیزور، از جریان شعاعی به جای جریان محوری استفاده شود. بدین ترتیب از اتلاف انرژی در واحدهای تولیدی جلوگیری خواهد شد.

سیال خروجی از مرحله رآکتور معمولاً حاوی ناخالصیهایی مانند آلفامتیل استیرن، کومن، دی‌وینیل بنزن و مواد قیری حاصل از میعان (Condensation) مواد آروماتیکی است. برای به حداقل رساندن این ناخالصیها بهتر است که اتیل بنزن مصرفی خالص باشد و مهمتر اینکه مقداری دی‌اتیل بنزن در خوراک از (چهار صدم) $0/04$ درصد کمتر باشد. انتخاب آلیاژهای لازم برای دستگاه‌های مرحله رآکتور از اهمیت خاصی برخوردار است. به علت دمای بالای کوره‌ها لازم است که روی جدار داخلی آنها از آجر نسوز پوشیده شود و لوله‌های کوره نیز از فولاد کرم - نیکل انتخاب شوند. جنس رآکتور را می‌توان از فولاد معمولی که با آجر نسوز پوشیده شده باشد و یا از فولاد کرم‌دار انتخاب کرد. در آلیاژهای به کار رفته در رآکتورها نباید از نیکل استفاده کرد چون وجود نیکل شکست گرمایی اتیل بنزن را تسهیل می‌کند. جنس مبدلهای گرمایی که بعد از رآکتور قرار دارند باید از فولاد کرم‌دار ساخته شود. بقیه ادوات و لوله‌ها را می‌توان از فولاد معمولی تهیه کرد.

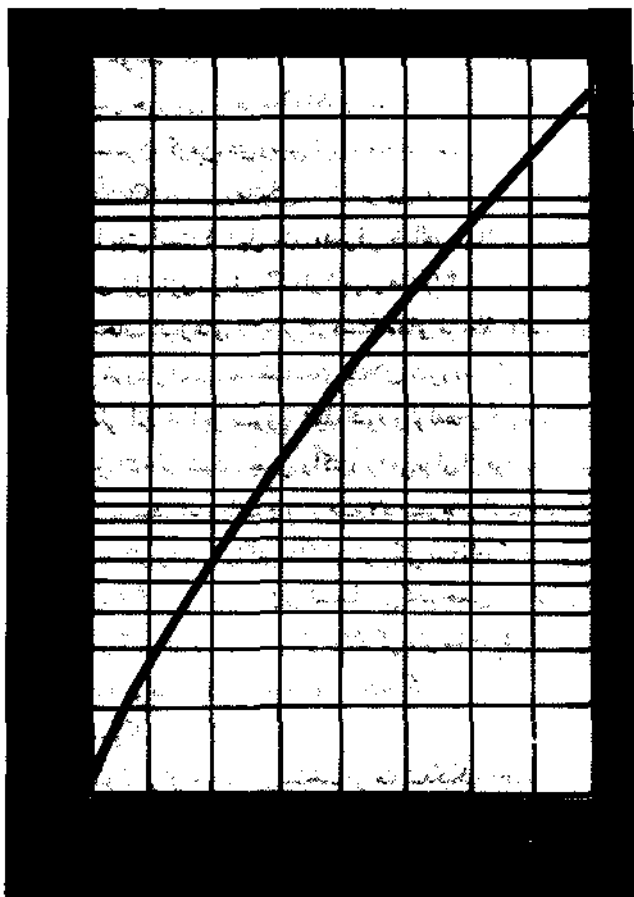
مرحله تفکیک

اصولاً برای طراحی و ساخت مرحله تفکیک، اطلاعات کیفی و کمی درباره محصول اصلی، محصولات جانبی و ناخالصیها مورد نیاز است. یا توجه به روش انتخابی و شرایط رآکتور در مرحله اول می‌توان

تفکیک استیرن از اتیل بنزن به علت نزدیکی نقطه جوش آنها به یکدیگر (125°C و $136/2^{\circ}\text{C}$ به ترتیب) و همچنین پلی‌مر شدن سریع استیرن در اثر گرما (نمودار ۷) دشوار است. لذا این تفکیک باید در دمای پایین (اجباراً در فشار پایین)، در برجهای بلند (حداقل ۷۵ سینی)، سریع (اجباراً با افت فشار کم، ماندکم (Low Hold up)، و زمان اقامت کم) و در حضور بازدارنده پلی‌مر شدن استیرن صورت گیرد. در صنعت از عنصر گوگرد ($0/3$ درصد)، هیدروکسیتون، نیتروفلن، تسری نیتروبنزن، تری‌نیتروتولوئن، دی‌نیتروبنزن و غیره به عنوان بازدارنده استفاده می‌کنند. بازدارنده‌ها باید دارای نقطه جوش بالا باشند به طوری که به راحتی از استیرن جدا شوند و ضمناً بتوان آنها را به سادگی از مواد



نمودار ۶ - مرحله تفکیک استیرین



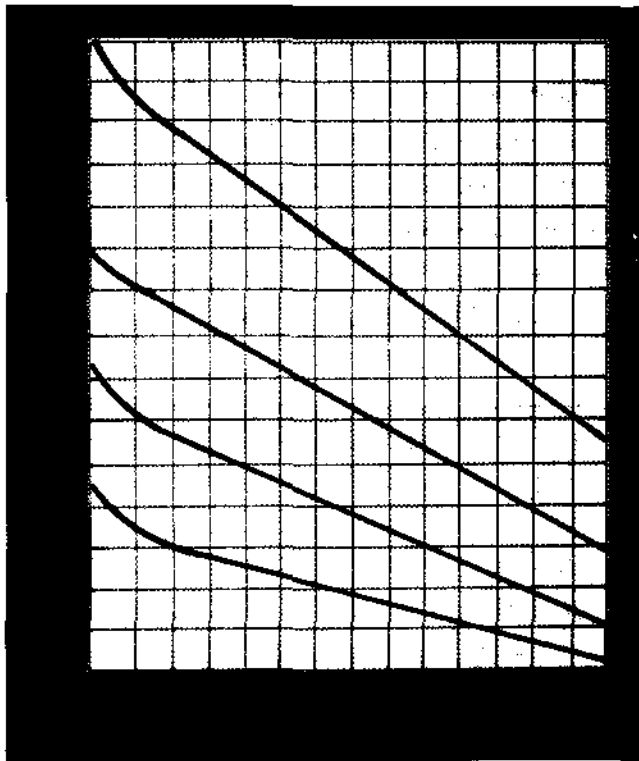
نمودار ۷ -

سنگینتر از استیرین جدا کرد. البته به جای روش پیش گفته می‌توان از روش استخراج به کمک نقره نیترات، نقره فلورورات، نقره فلوسیلیکات و یا از روش آزنوتروپ به کمک نیتروپروپان، متیل گلی کولات، متیل لاکتات، اتیل لاکتات و ایزوبوتیل الکل نیز جهت تفکیک اتیل بنزن از استیرین استفاده کرد.

در مرحله تفکیک نباید از مس و یا آلیاژهای آن استفاده کرد و اغلب از فولاد معمولی، آلیاژهای آهن، آلومینیوم و منیزیم برای ساختن ادوات و وسایل این مرحله استفاده می‌شود.

مرحله تخلیص و ذخیره سازی

اگر منظور از تولید استیرین پلی‌مر کردن آن باشد لذا باید از درجه خلوصی حداقل ۹۹/۶ درصد برخوردار باشد. برای این کار استیرین به دست آمده از مرحله تفکیک به یک برج تقطیر مانند نمودار ۸ فرستاده می‌شود. در این برج نیز باید اصول تقطیر که در باره برج تفکیک اتیل بنزن گفته شد رعایت شود. از بالای این برج استیرین خالص و از پایین آن ناخالصیها را می‌توان به دست آورد.

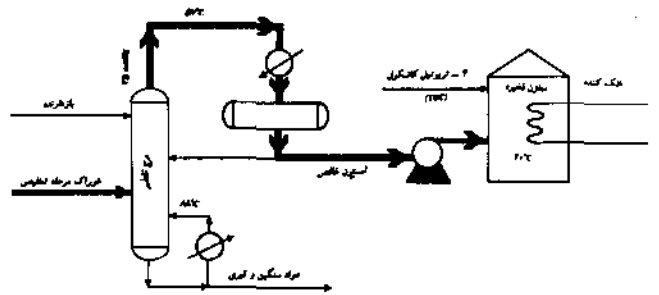


نمودار ۹ -

در سیستم‌های ذخیره سازی و حمل و نقل استیرین باید کاملاً دقت شود که اثری از اسیدهای سولفوریک، فسفوریک و یا فلئوئوریدریک نباشد زیرا این اسیدها سبب پلی‌مر شدن استیرین می‌شوند. همچنین در این سیستم‌ها از مس و یا آلیاژهای آن باید حذر کرد زیرا حضور آنها در استیرین سبب عدم پلی‌مر شدن بعدی آن خواهد شد.

کار با استیرین

استیرین ماده‌ای تحریک کننده، سمی، آتش گیر و منفجره شونده است. آزمایش‌های انجام شده روی خوکیچه هندی و موش نشان داده است که این حیوانات در جوی آلوده از استیرین به میزان ۱۰/۰۰۰ ppm در مدت زمانی حدود ۳۰ الی ۶۰ دقیقه جان خود را به علت اختلال در سیستم‌های مغز و اعصاب از دست می‌دهند. در جوی آلوده از استیرین به میزان ۲۵۰۰ ppm در مدت زمان ۸ ساعت این حادثه نیز مشاهده شده است. در صورتی که میزان استیرین به ۱۳۰۰ ppm تقلیل یابد اثر کشنده بودن آن از بین رفته و فقط تحریکات کمی روی حیواناتی مانند خوکیچه هندی، موش و خرگوش در مدت تحقیقات (۷ ساعت در روز - ۵ روز در هفته به مدت ۶ ماه) داشته است. جو آلوده به استیرین در حدود ۶۵۰ ppm برای حیوانات کاملاً بی‌خطر است و به همین علت حداکثر آلودگی مجاز هوا با استیرین برای انسان برابر با ۴۰۰ ppm فرض می‌شود. استیرین سبب خشک شدن مخاط بینی، لبها، گلو و خارش آنها می‌شود. آزمایش‌هایی که روی اشخاص داوطلب، برای یک دوره ۷ ساعته با نیم ساعت استراحت در وسط دوره، انجام شده نشان می‌دهد که وجود ۹۹ ppm استیرین در هوا هیچ گونه اثر پدی پدید نمی‌آورد. مقدار ۲۱۶ ppm در مدت ۲۰ دقیقه در برخی از اشخاص و



نمودار ۸ - مرحله تخلیص و ذخیره استیرین

ذخیره سازی استیرین باید برای مدت زمان کم، در دمای پایین (حدود ۲۰°C) و در حضور بازدارنده پلی‌مر شدن انجام شود. از بین بازدارنده‌ها اغلب از ۴ - ترپوتیل کاتکول (TBC) برای ذخیره سازی استیرین استفاده می‌شود. زیرا این ماده بسیار مؤثر و محلول در استیرین است و قبل از پلی‌مر کردن استیرین نیازی به جدا سازی آن نیست. با این حال می‌توان آن را به کمک محلول سودسوزآور به راحتی جدا ساخت و سپس استیرین را توسط کلسیم کلرید خشک کرد. میزان مصرف بازدارنده برحسب مدت زمان ذخیره استیرین در نمودار ۹ داده شده است. تجربه نشان داده است که TBC به‌طور تدریجی به کینون تبدیل می‌شود و به همین علت لازم است که مقدار آن در مخزن ذخیره کنترل شود. نتایج تجربی در جدول ۲ نشان می‌دهد که اثر TBC در حضور اکسیژن بیشتر است. معمولاً در صنعت سعی بر این است که در مخازن ذخیره استیرین به ازای هر مول TBC حدود ۱۰ مول اکسیژن وجود داشته باشد.

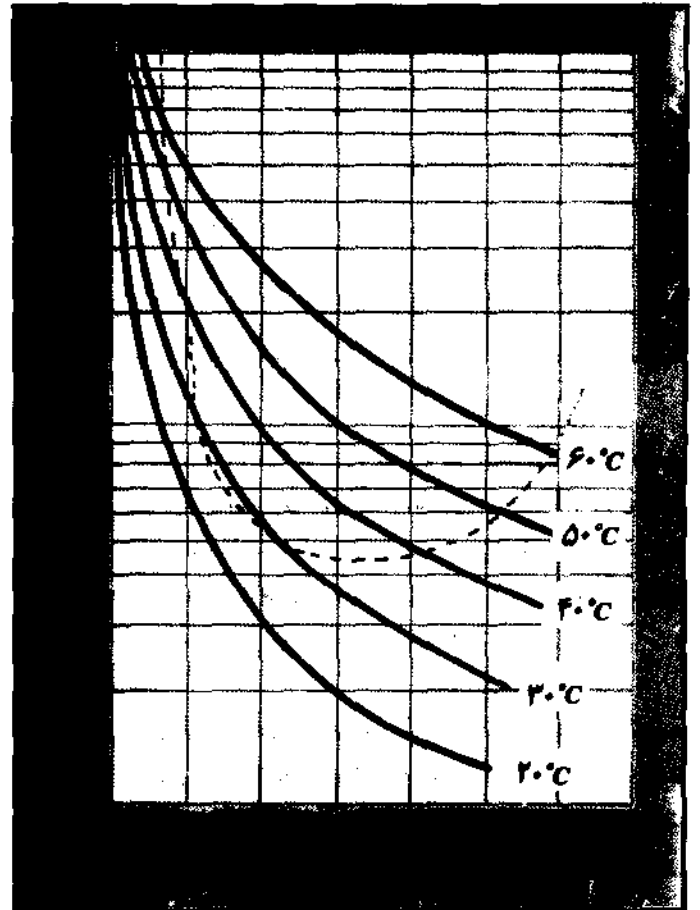
جدول گستر اکسیژن و TBC در ذخیره سازی استیرین در ۲۵°C

درصد پلی‌استیرین در استیرین

ذخیره سازی به روز	TBC بدون		با ۵۰ ppm TBC	
	در حضور هوا	در حضور ازن	در حضور هوا	در حضور ازن
۲	۰/۶	-	-	-
۶	۱/۶	-	-	-
۱۰	۲/۹	۱/۶	-	-
۱۶	۶/۹	۲/۰	-	-
۲۰	۱۱/۰	۵/۰	۰/۲	-
۲۵	۱۶/۰	۵/۲	۰/۲	۰/۳

مقدار ۳۷۶ ppm در مدت ۱۵ دقیقه در همه افراد سبب تحریک و خارش در سیستم تنفسی و چشمها می شود.

آتش گیری و انفجار استیرن از قوانین حاکم بر سایر هیدروکربنها تبعیت می کند. با توجه به نمودار ۱۰ در فشار یک اتمسفر حد پایین انفجار استیرن برابر با ۱/۱ درصد و حد بالای آن برابر با ۶/۱ درصد است. همچنین می توان استنباط کرد که در دمای اطاق استیرن با هوا مخلوط قابل انفجار تشکیل نمی دهند. البته باید توجه داشت که نقطه اشتعال استیرن برابر با ۳۱°C و نقطه آتش آن برابر با ۳۴°C است.



در نمودار ۱۱ جریان ساخت استیرن با دو راکتور آدیاباتیک نشان داده شده است. این نمودار از مجموعه انستیتیوی تحقیقاتی استنفورد (SRI) اقتباس شده است.

References:

- 1 - Styrene Polymers. By : C.A. Brighton, G.et.al. 1979
- 2 - Stanford Research Institute publication 1967 - 1978

