

Этилбензол и стирол

Этилбензол

Этилбензол (ЭБ) и стирол — такие же «родственники», как кумол и фенол. Единственной целью производства этилбензола является его последующее превращение в стирол; его судьба тесно связана с использованием стирала. Большую часть ЭБ получают алкилированием бензола этиленом, как показано на рис. 8.1.

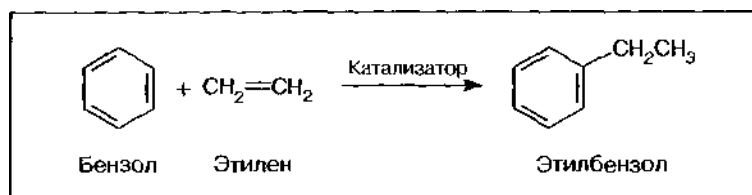


Рис. 8.1. Алкилирование бензола этиленом с образованием этилбензола

Небольшое количество ЭБ присутствует в сырой нефти, а также получается в процессе каталитического риформинга. Возможно, вы помните из главы III, что разница между температурами кипения ЭБ и *пара*-ксилола составляет всего около 2°C . Как следствие, для их разделения требуется сверхмощная ректификационная колонна. На языке инженеров, она должна иметь около 300 теоретических тарелок, высота ее должна быть около 200 футов (60 м), и даже в этом случае для разделения необходим высокий коэффициент орошения. Все это нужно потому, что для производства стирола требуется достаточно чистый этилбензол.

Технологическая схема

Алкилирование бензола известно давно. Французский химик Шарль Фридель и его американский партнер Джеймс Крафте в 1877 г. случайно натолкнулись (почти буквально) на технологию алкилирования бензола хлорпентаном ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$). Ключевым фактором было использование металлического катализатора, в данном случае алюминия. Эта реакция получила их имя, и сейчас реакция Фриделя—Крафта является классической и служит основным методом алкилирования бензола этиленом для получения ЭБ.

Однако у реакции Фриделя—Крафта имеется один существенный недостаток: она не останавливается на стадии монозамещения. Дело в том, что катализатор работает настолько хорошо, что бензол присоединяет две, три и более молекул этилена, образуя диэтилбензол, триэтилбензол и высшие полиэтилбензолы (рис. 8.2). С химической точки зрения, проблема заключается в том, что алкилирование этилбензола провести проще, нежели алкилирование бензола. Один из способов контроля реакции — проводить ее

в присутствии большого избытка бензола. Когда молекула этилена соседствует с одной молекулой этилбензола и двадцатью молекулами бензола, вероятность того, что она прореагирует с бензолом, окажется выше даже несмотря на то, что реакция с ЭБ предпочтительнее.

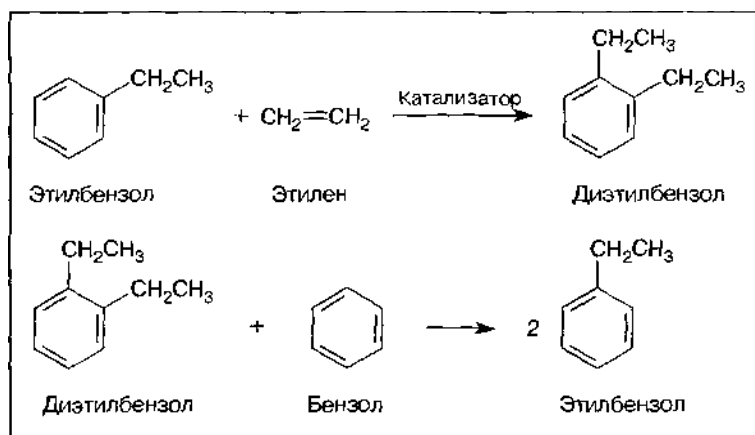


Рис. 8.2. Образование диэтилбензола и его переалкилирование в этилбензол

Другой группой управляемых переменных являются условия реакции. При определенных температурах и давлении будет осуществляться преимущественно (хотя не исключительно) алкилирование бензола, а не ЭБ. Более того, условия могут быть подобраны таким образом, что ди- и триэтилбензолы будут отдавать лишние этильные группы молекулам бензола с образованием ЭБ. Этот процесс называется переалкилированием, и он также показан на рис. 8.2.

Технологическая схема

Оборудование может быть предназначено для проведения реакции либо в жидком, либо в парообразном состоянии. Более широко распространен жидкофазный процесс (рис. 8.3). В качестве катализатора используют безводный хлорид алюминия. При температуре 300—400°F (150—200°C) и давлении 60—100 psi (4—7 атм) продолжительность реакции составляет около 30 мин, поэтому реактор должен быть достаточно велик, чтобы обеспечить столь длительное время пребывания в нем веществ.

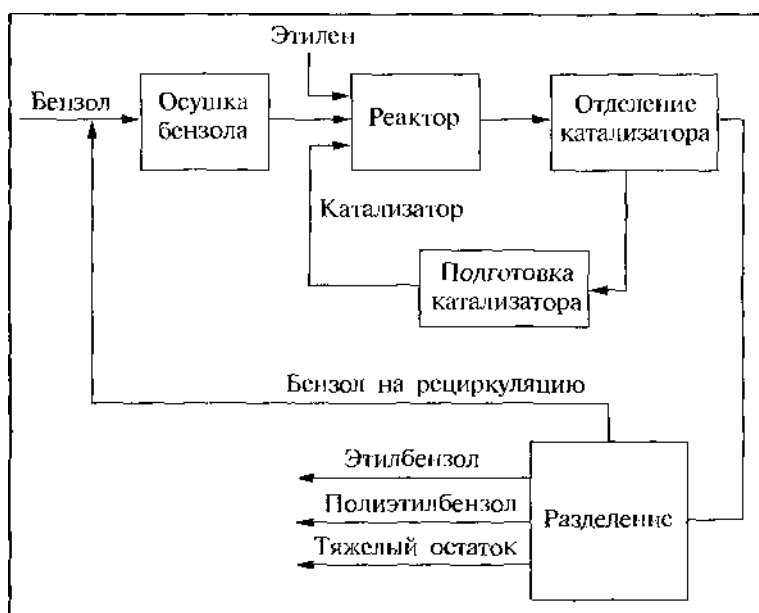


Рис. 8.3. Технологическая схема производства этилбензола

Иногда для ускорения процесса добавляют промотор — хлорэтан. Роль промотора состоит в том, что он действует на катализатор (хлорид алюминия), а не на редюиты. Образно говоря, это то же самое, что дать руководителю премию, — он лично не сделает больше работы, но добьется, чтобы другие работали лучше.

Эфлюент, выходящий из реактора, охлаждают и обрабатывают каустиком (гидроксидом натрия) и водой для удаления катализатора. После этого очищенный поток содержит около 35% непрореагировавшего бензола, 50% ЭБ, 15% полиэтилбензола (ПЭБ) и небольшое количество различных тяжелых веществ. Выход ЭБ, т.е. доля прореагировавшего сырья, превратившегося именно в целевой продукт, составляет приблизительно 99% в расчете на этилен и бензол. (Различие между понятиями *выход продукта* и *степень превращения сырья* обсуждается в Приложении.)

В секции разделения поток делится на четыре составляющих: непрореагировавший бензол, который направляют на рециркуляцию, ЭБ, ПЭБ и более тяжелые побочные продукты. Перед тем как бензол возвращается в процесс, его обычно промывают водой; это объясняет необходимость узла осушки, чаще всего представляющего собой колонну азеотропной перегонки (см. главу III). Присутствие какого-либо количества воды в реакторе повлечет за собой многие нежелательные побочные процессы.

Полиэтилбензол также возвращается в реактор, где превращается в ЭБ в результате реакции переалкилирования, которая достаточно эффективна для того, чтобы ПЭБ практически не оставалось. Этилбензол, поступающий из второй колонны, имеет чистоту около 99%.

Материальный баланс	
Сырье	Масса, фунты
Бензол	743
Этилен	267
Катализатор	Небольшое количество
Хлорэтан	Небольшое количество
Продукты	
Этилбензол	1000
Полиэтилбензолы	10

Альтернативный газофазный процесс проводят при более высоких температурах, 485—575°F (250—300°C), и давлениях свыше 600 psi (42 атм). При этом используют твердый катализатор — фосфорную кислоту или трифторид бора, нанесенный на диоксид кремния или оксид алюминия и находящийся в реакторе в виде неподвижного слоя. Материальный баланс для этого процесса приблизительно такой же.

Технические аспекты

Поскольку большая часть ЭБ производится для получения стирола, установки для производства ЭБ обычно располагаются в непосредственной близости от установок для производства стирола. Очень малая часть ЭБ выпускается как товарный продукт. В небольших количествах ЭБ используют как промышленный растворитель, в основном вместо ксилолов.

Этилбензол менее токсичен, чем ксилолы, и не требует красной метки при транспортировке. Он бесцветен, как и остальные вещества группы БТК. Как и другие углеводороды БТК, он имеет характерный тошнотворный запах и нерастворим в воде.

Стирол

Быстрый рост производства стирола после окончания Второй мировой войны объяснялся широким использованием продуктов на его основе, особенно синтетического каучука и пластмасс. Стирол следует считать одним из основных строительных блоков нефтехимической промышленности. Однако так можно запутаться в терминологии, поскольку сам стирол производится из двух других строительных блоков — этилена и бензола. Так или иначе, это — наиболее важный мономер среди соединений данного класса.

Возможно, вас удивит, что стирол, мало похожий на строительный блок, оказывается таким ценным. Это можно объяснить с точки зрения электронного строения атомов. Дело в том, что сочетание бензольного кольца и этилена в одной молекуле приводит к своего рода синергизму. Бензол и этилен и сами по себе очень химически активны. Благодаря их взаимному влиянию, молекула стирола становится еще более реакционноспособной, однако объяснение, почему так происходит, слишком сложно, чтобы его можно было изложить «неспециальным» языком. В конце концов, ценность

стирола определяется также удобством и безопасностью работы с ним и низкой стоимостью продуктов, которые могут быть из него получены.

Практически весь стирол (на данный момент, около 90%) получают дегидрированием ЭБ, т.е. удалением двух атомов водорода от этильной группы, присоединенной к бензольному кольцу (рис. 8.4). Данный процесс аналогичен процессу получения олефинов (см. рис. 5.7) — дегидрирование осуществляется в результате смешивания сырья с водяным паром и последующего пиролиза. Однако количество продуктов крекинга в этом случае более ограничено, в первую очередь, из-за использования катализатора — оксида железа.

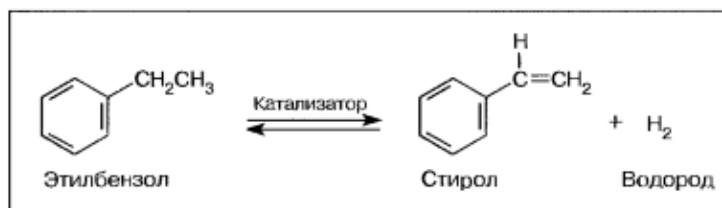


Рис. 8.4. Дегидрирование этилбензола с образованием стирола

сДегидрирование, так же как и все процессы крекинга, является эндотермической реакцией (т.е. идет с поглощением тепла). Перегретый пар, смешанный с ЭБ, служит источником тепла и, кроме того, выполняет две другие важные функции:

1. Он снижает давление, при котором проходит реакция. Смесь ЭБ и пара, скажем, при 1300°F (700°C) может находиться при более низком давлении, чем чистый ЭБ при той же температуре. «Ну и что?» — спросите вы. А вот что. Химическая реакция крекинга ЭБ с образованием стирола и водорода *обратима* — стирол легко гидрируется и снова превращается в ЭБ. Какая из двух реакций будет преобладать (в некоторой степени они обе идут в любом случае), зависит от рабочих условий. В данном случае повышение давления будет способствовать образованию ЭБ, так как ЭБ занимает меньший объем, чем соответствующее количество стирола и водорода. Напротив, низкое давление благоприятно для образования стирола. Логика проста: пар, смешанный с ЭБ, дает возможность проводить отщепление водорода при более низком давлении и, таким образом, позволяет стиrolу сохраниться в неизменном виде. (Возможно, вы заметили, что в уравнении реакции, приведенном на рис. 8.4, изображены стрелки в обоих направлениях. Это и есть химическое обозначение обратимости реакции.)

2. Кроме того, пар реагирует с отложениями кокса на железооксидном катализаторе, образуя CO₂ и обеспечивая катализатору более долгое и активное функционирование. Эффективность эксплуатации установки по производству стирола повышается за счет уменьшения частоты остановок процесса для замены катализатора или его регенерации.

В этом процессе степень превращения, т.е. доля сырья, «исчезающего» за один проход через реактор, равна 60%; а выход продукта, т.е. доля превращенного сырья, которое переходит именно в целевой продукт, — около 90%. Десятипроцентная потеря в выходе возникает из-за крекинга одной из

связей углерод—углерод в этильной группе ЭБ. Как результат, побочные продукты представляют собой в основном бензол и толуол. Кроме того, в них присутствует полистирол. Дело в том, что стирол очень химически активен, потому он и является строительным блоком. И хотя условия работы реактора подобраны так, чтобы минимизировать побочную реакцию полимеризации, некоторые молекулы стирола все же соединяются друг с другом образуя полимер — полистирол.

Следует отметить, что продукты разрушения бензольных колец практически не образуются. Как и при производстве олефинов, сохранение бензольного кольца в таких суровых условиях, особенно при высоких температурах, демонстрирует высокую термическую стабильность бензола.

Материальный баланс	
Сырье	Масса, фунты
Этилбензол	1132
Катализатор	Небольшое количество
Продукты	
Стирол	1000
Водород	19
Побочные продукты	113

Оборудование

Этилбензол, поступающий на установку для производства стирола, нагревается в теплообменнике до пороговой температуры, при которой начинается крекинг, — около 1100°F (590°C). Как видно из рис. 8.5, встречное течение в теплообменнике — это поток, поступающий из второго реактора. Поскольку процесс требует высоких температур, в конструкции установки большую роль играет эффективное расходование энергии. Хотя на рисунке показан только один теплообменник, изъятие тепла отходящих газов — это неотъемлемая часть технологического маршрута.

После нагревания ЭБ смешивается с перегретым паром и поступает в первый реактор. Оба реактора заполнены катализатором, представляющим собой оксид металла, нанесенный на гранулы из активированного угля или оксида алюминия. Как правило, используется оксид железа, иногда в сочетании с оксидом хрома или карбонатом калия.

Сама реакция проходит при 1150°F (620°C), однако в результате дегидрирования температура в реакторе падает.

Поэтому поток перед подачей во второй реактор для повторения операции должен быть снова нагрет в печи или в теплообменнике.

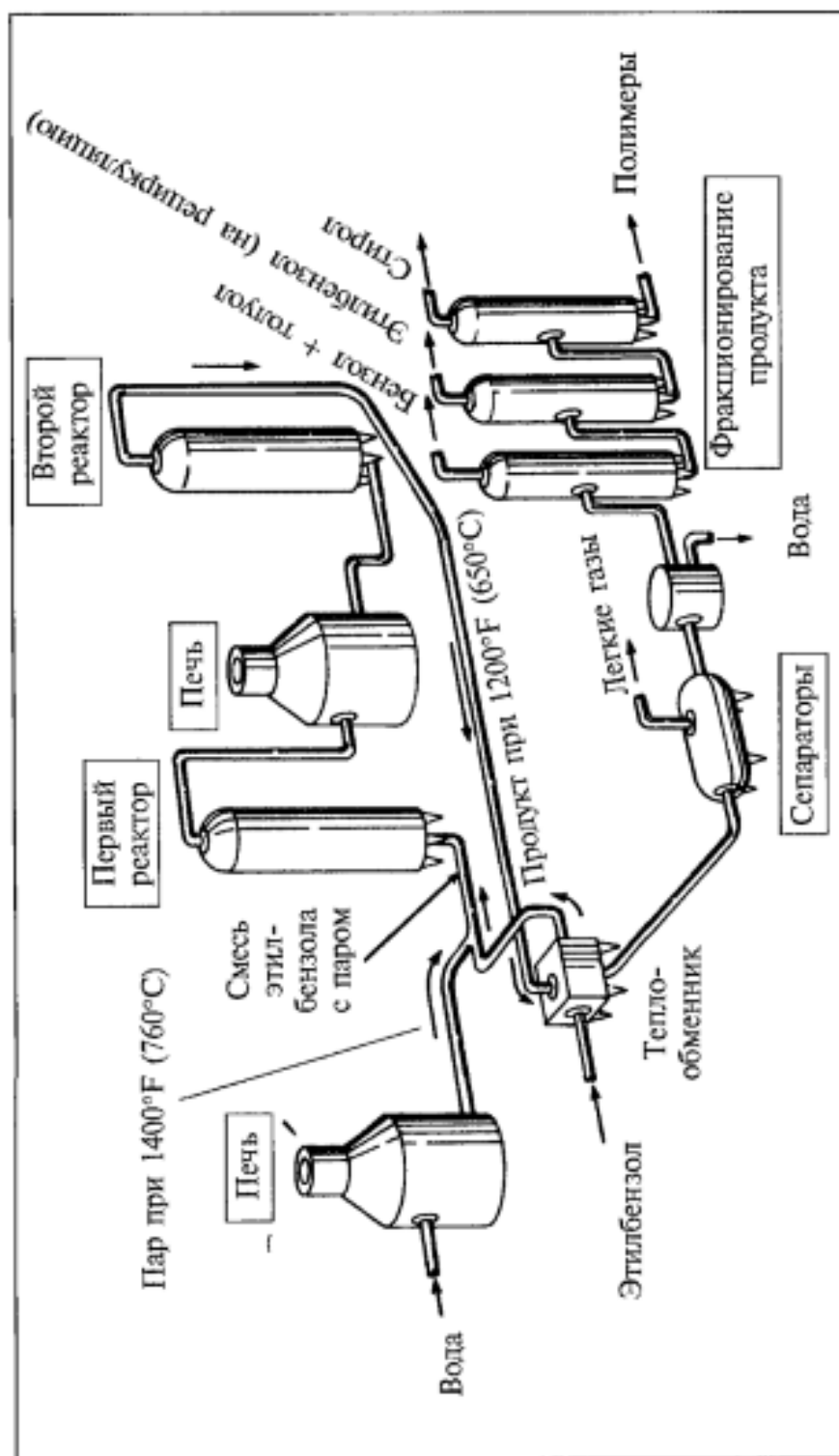


Рис. 8.5. Установка для производства стирола

Горячий эфлюент охлаждается в другом теплообменнике, передавая тепло свежему сырью — ЭБ, поступающему в реактор, а потом, возможно, и воде, которая должна быть нагрета для образования пара (это на рис. 8.5 не показано). Затем охлажденный поток отправляют в сепаратор для удаления неизбежно образующихся легких газов (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 и др.) и воды. Окончательное разделение продуктов реакции происходит в нескольких колоннах фракционирования. Этилбензол возвращается в трубопровод для подачи сырья; очень небольшое количество образовавшихся полимеров чаще

всего утилизируется в составе остаточного топлива.

Даже при температуре окружающей среды молекулы стирола могут реагировать друг с другом — медленно, но верно. По этой причине для хранения стирола в него добавляют небольшое количество (около 10 мг/кг) ингибитора полимеризации — *пара-трет*-бутилпирокатехина — вещества, название которого никто не в состоянии запомнить, кроме его поставщиков. Поскольку высокие температуры содействуют полимеризации, стирол обычно хранится в теплоизолированных цистернах.

Альтернативные методы получения стирола

Имеется некоторое количество установок, где стирол производят из ЭБ, но одновременно с пропиленоксидом. В этом процессе ЭБ окисляется до гидропероксида (вещество А на рис. 8.6), для чего через жидкий ЭБ пропускают воздух в присутствии катализатора. Гидропероксиды по своей природе являются очень нестабильными соединениями (это одна из причин, почему так хорошо работает отбеливатель, который также представляет собой гидропероксид), поэтому их не следует нагревать до высоких температур. Реакции обычно проводят при 320° F (160°C), для управления температурным режимом используют теплообменники и многочисленные емкостиTM. Давление не является решающим фактором.

Затем гидропероксид реагирует с пропиленом при 250°F (120°C) в присутствии металлического катализатора, давая пропиленоксид и метилбензиловый спирт (вещество В на рис. 8.6). Последний легко дегидратируется (теряет воду), образуя стирол. Общий выход стирола (доля ДБ, превращенного в стирол) в этом процессе пероксидирования составляет 90%.

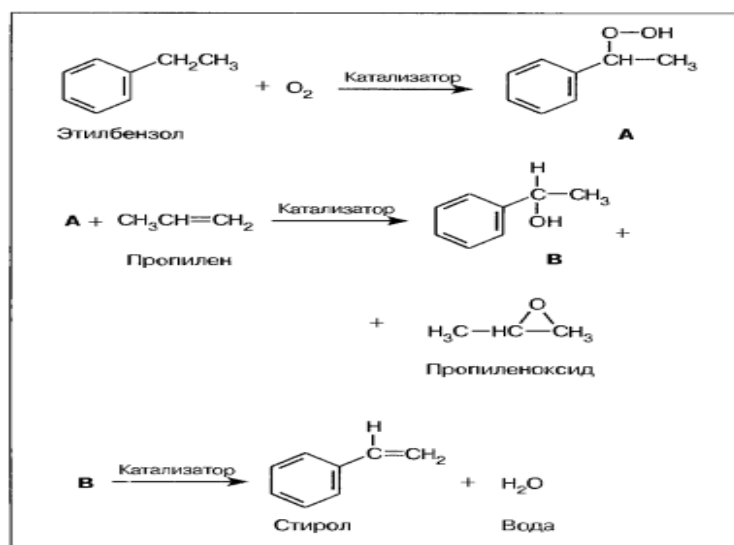


Рис. 8.6. Получение стирола и пропиленоксида при окислении этилбензола

Технические аспекты

Области применения. Основной областью применения стирола является производство полимеров и синтетического каучука. Именно это обусловило экспоненциальный рост ежегодного производства стирола с нескольких миллионов фунтов в 1938 г. до 8 млрд на сегодняшний день. Многочисленные виды полимеров на основе стирола включают полистирол, модифицированные стиролом полиэферы, акрилонитрилбутадиенстирол (АБС), стирол- акрилонитрил (САН) и бутадиенстирол (БС). Бутадиенстирольный каучук стал заметным прорывом в области химии во время Второй мировой войны, когда он был поставлен «на конвейер». Изделия из стирола можно обнаружить повсюду: это пленки для упаковки пищевых продуктов, игрушки, строительные трубы, вспененные пластики, лодки, латексные краски, шины, сумки и мебель.

Свойства и работа с веществом. Стирол — *бесцветная* жидкость, правда, с течением времени он желтеет. На ощупь жидкость кажется маслянистой, она пахнет, как ароматические вещества. При хранении при комнатной температуре стирол обязательно полимеризуется с образованием прозрачного стеклообразного твердого вещества.

Свойства стирола

Температура замерзания	−23,1°F (−30,6°C)
Температура кипения	293,4°F (145,2°C)
Относительная плотность	0,9045 (легче воды)
Удельный вес	7,55 фунт/гал

Технический стирол имеет чистоту не менее 99%. Перевозится он с добавками ингибитора полимеризации в стандартных цистернах или автоцистернах. Обращение со стиролом не требует тех предосторожностей, которые нужны в случае бензола.

Резюме

Этилбензол ($C_6H_5C_2H_5$) принадлежит к семейству углеводородов БТК, так как его молекула состоит из бензольного кольца с присоединенной к нему вместо атома водорода этильной группой ($-CH_2CH_3$). Он образуется в реакции бензола с этиленом и фактически полностью используется для производства стирола.

Молекула стирола представляет собой бензольное кольцо с присоединенной к нему группой $-CH=CH_2$ с двойной связью, что придает этому веществу химическую активность и обуславливает его ценность. Превращение этилбензола в стирол происходит при непродолжительном воздействии высокой температуры в крекинг-печи. К счастью, основной реакцией при этом является именно отщепление молекулы водорода от этильной группы с образованием двойной связи между атомами углерода.