

Một số quy trình sản xuất styren và polystyren



Polystyren (PS), một chất dẻo có nhiều ứng dụng rộng rãi. Các công trình lọc - hoá dầu đang và sẽ được xây dựng sẽ tạo nhiều thuận lợi cho sản xuất PS trong một tương lai rất gần. Dưới đây chúng tôi xin giới thiệu một số quy trình sản xuất styren và polystyren để bạn đọc tham khảo.

QUY TRÌNH SẢN XUẤT STYREN CỦA CÔNG TY LUMUS UOP

Đây là quy trình sản xuất monome styren (SM) dùng cho sản xuất polyme, gồm có quy trình Lumus UOP "cổ điển" cho các nhà máy mới và quy trình Lumus UOP "thông minh" cho các nhà máy cải tạo sửa chữa. Hiện nay, trên thế giới có 36 nhà máy đang vận hành với công nghệ Lumus UOP "cổ điển" và 3 nhà máy áp dụng công nghệ Lumus UOP "thông minh".

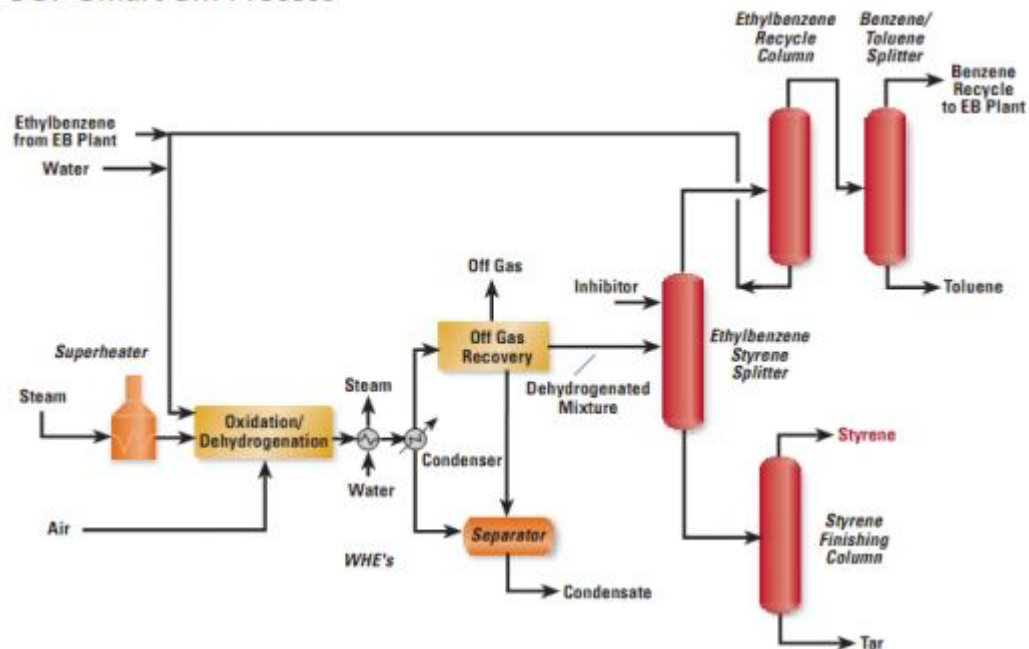
Mô tả quy trình:

Ở quy trình cổ điển, etyl benzen (EB) được tách hydro với sự tham gia của xúc tác và hơi nước để tạo thành styren. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ cao và trong chân không. EB (mới nạp liệu và hồi lưu) và hơi nước sơ cấp được kết hợp với hơi quá nhiệt, tiếp đó

hỗn hợp này được tách hydro trong hệ phản ứng nhiều bước. Một thiết bị gia nhiệt trung gian sẽ tái gia nhiệt khí công nghệ giữa các bước phản ứng. Các dòng phản ứng được làm lạnh để thu hồi nhiệt thải, đồng thời ngưng tụ hydrocarbon và hơi nước. Khí thải không ngưng tụ được nén và được sử dụng làm nhiên liệu. Hydrocarbon ngưng tụ được đưa đến bộ phận cất. Phần ngưng của quá trình được cất để loại bỏ các hydrocarbon thơm.

Ở phần cất phân đoạn, các thành phần sau được tách riêng: styren với độ tinh khiết cao, EB chưa chuyển hóa sẽ được hồi lưu, và sản phẩm phụ với tỷ lệ tương đối nhỏ là hắc ín. Một phần dòng hồi lưu được chuyển hóa thành toluen và benzen. Phần benzen này được đưa trở lại thiết bị alkylat hóa.

Lummus/UOP Smart SM Process



Thông thường, độ tinh khiết của sản phẩm monome styren (SM) đạt 99,8 - 99,95%. Quy trình này có hiệu suất thu hồi sản phẩm cao nhờ sự kết hợp độc đáo chất xúc tác và các điều kiện vận hành trong thiết bị phản ứng.

Quy trình Lumus UOP "thông minh" tương tự như trên, chỉ có sự khác biệt là oxy được đưa vào giữa các bước tách hydro để oxy hóa một phần hydro sinh ra trên xúc tác, tái gia

hiệu suất công nghệ và điều chỉnh cân bằng của phản ứng tách hydro. Quy trình này đạt hiệu suất chuyển hóa 80% EB sau mỗi vòng phản ứng.

* Chỉ tiêu tiêu hao nguyên vật liệu ở quy trình "cổ điển":

Etyl benzen: 1.054 kg/tấn SM

* Chi phí điện hơi: 31 USD/tấn SM

* Chi phí đầu tư (tại Mỹ, công suất 200.000 tấn sản phẩm): 225 USD/ tấn SM

QUY TRÌNH SẢN XUẤT STYREN CỦA TRUNG TÂM CÔNG NGHỆ BADGER (MỸ)

Đây là quy trình sản xuất monome styren (SM) bằng phương pháp tách hydro của etyl benzen (EB) để tạo thành styren. Nguyên liệu EB được sản xuất bằng phương pháp alkyl hóa benzen với etylen. Hiện công nghệ này đã được áp dụng tại hơn 40 cơ sở sản xuất styren trên thế giới với công suất thiết kế từ 32 đến 78 nghìn tấn/ năm. Tổng cộng, công suất các cơ sở này đạt 8 triệu tấn/ năm.

Mô tả quy trình:

EB được tách hydro trên xúc tác sắt oxit hoạt hóa bằng kali, với sự có mặt của hơi nước, để tạo thành styren. Phản ứng thu nhiệt này được thực hiện trong điều kiện chân không và nhiệt độ cao: ở tỷ lệ trọng lượng 1:1 giữa hơi nước và nguyên liệu EB và với mức chuyển hóa EB vừa phải, độ chọn lọc của phản ứng đối với styren đạt trên 97%. Các sản phẩm phụ như benzen và toluen được thu hồi bằng chưng cất phân cất benzen được hồi lưu trở lại bộ phận EB.

EB mới bay hơi và tái chế được phối trộn với hơi quá nhiệt và nạp vào hệ phản ứng đoạn nhiệt nhiều bước. Giữa các bước tách hydro, người ta bổ sung nhiệt năng để tăng hiệu quả chuyển hóa EB đến mức thông thường là 60 - 75%. Nhiệt năng có thể được bổ sung gián tiếp bằng các phương pháp thông thường, hoặc bổ sung trực tiếp theo công nghệ gia nhiệt trực tiếp của Shell Oil.

Các dòng của thiết bị phản ứng được làm lạnh trong các thiết bị trao đổi nhiệt để thu hồi nhiệt thải và ngưng tụ hydrocacbon, hơi nước. Khí thải không ngưng tụ được - chủ yếu là hydro - được nén, sau đó đưa vào hệ thống hấp thụ để thu hồi các vết hydrocacbon thơm. Sau khi thu hồi hydrocacbon, khí thải giàu hydro được sử dụng làm nhiên liệu cho công đoạn chưng cất hydrocacbon ngưng tụ và styren thô được đưa sang bộ phận chưng cất, còn phần ngưng tụ được giải hấp để loại bỏ các hydrocacbon thơm và khí hòa tan. Phần ngưng sạch của quá trình được hồi lưu làm nước nạp nổi hơi.

Ở công đoạn chưng cất, trước tiên các sản phẩm phụ benzen/toluen được tách khỏi dòng styren thô chính. EB chưa chuyển hóa được tách khỏi styren và hồi lưu về phần phản ứng. Các hệ thống thu hồi nhiệt được áp dụng để thu hồi năng lượng từ các cột EB/SM. Ở bước tinh chế cuối, các thành phần chứa những lượng nhỏ C₉ và các thành phần nặng hơn được tách khỏi sản phẩm SM cuối cùng. Để giảm tối đa phản ứng polyme hóa trong thiết bị chưng cất, người ta nạp một chất ức chế dạng đinitrophenolic vào thiết bị cùng với styren thô. Độ tinh khiết của sản phẩm SM thường đạt 99,90 - 99,95%.

Định mức tiêu hao nguyên liệu và năng lượng:

Etyl benzen: 1052 tấn/ tấn SM

Năng lượng: 1,25 kcal/tấn SM

Nước làm lạnh: 150 m³/tấn sm

QUY TRÌNH SẢN XUẤT STYREN CỦA GTC

Đây là công nghệ của công ty GTC Technology Corp., được áp dụng để thu hồi styren trực tiếp từ nguyên liệu xăng nhiệt phân thô - sản phẩm dẫn xuất của quy trình cracking hơi nước đối với naphtha, dầu gazoin và khí thiên nhiên hóa lỏng.

Mô tả quy trình:

Nguyên liệu xăng nhiệt phân được cất phân đoạn sơ bộ, lấy phần giữa là dòng C₈, phần cất chứa styren thu được sẽ được nạp vào tháp cất chiết và phối trộn với một dung môi

chọn lọc, dung môi này chiết styren xuống đáy tháp, hỗn hợp dung môi giàu styren được đưa vào tháp thu hồi dung môi, từ đây dung môi sạch được hồi lưu lại tháp cất chiết và phần styren cất ở đỉnh tháp được thu hồi. Bước tinh chế cuối cùng tạo ra sản phẩm styren nồng độ 99,9% với hàm lượng phenyl axetylen nhỏ hơn 50 ppm.

Phần cất ngọn từ tháp cất chiết có thể được xử lý tiếp để thu hồi dòng xylen hỗn hợp chất lượng cao. Một nhà máy cracking thông thường trên thế giới có thể sản xuất khoảng 25.000 tấn styren/ năm và 75.000 tấn xylen hỗn hợp/ năm từ nguyên liệu xăng nhiệt phân.

Ưu điểm của quy trình

Sản phẩm styren của quy trình có độ tinh khiết cao, thích hợp cho các phản ứng polyme hóa và có giá rất cạnh tranh so với styren được sản xuất theo các quy trình thông thường. Nếu muốn, người ta cũng có thể chiết xylen hỗn hợp từ xăng nhiệt phân, nhờ đó tăng chất lượng xylen làm nguyên liệu hóa chất. Quy trình này có hiệu quả kinh tế cao đối với các xăng nhiệt phân thông thường và các nguyên liệu bổ sung.

Ở các quy trình xử lý xăng nhiệt phân thông thường, styren thường bị phân hủy ở bộ phận hydro hóa giai đoạn đầu. Sau đó, xăng nhiệt phân đã hydro hóa được cất phân đoạn để chiết benzen và toluen. Quy trình của GTC cho phép tiến hành cất phân đoạn "đầu dòng" ở các thiết bị xử lý với hydro, nhờ đó giảm tiêu hao hydro và ngăn hiện tượng hỏng xúc tác do các polyme của styren. Trong nhiều trường hợp, phần lớn các thiết bị cất phân đoạn hiện có đều có thể được tái sử dụng trong bộ phận thu hồi styren.

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT POSTYREN CỦA NSCC

Quy trình sản xuất polystyren của Công ty Nippon Steel Chemical (NSCC) hiện đang được áp dụng tại 2 nhà máy của Nhật Bản với tổng công suất 200.000 tấn/năm. Với quy trình này, người ta sản xuất ra hơn 50 cấp độ sản phẩm polystyren khác nhau. Sản phẩm phổ biến nhất là GPPS (poly-styren dạng trong, vô định hình, được sử dụng rộng rãi làm bao bì thực phẩm và đĩa CD,...).

Đối với các sản phẩm có yêu cầu về độ bền và đập cao hơn, ví dụ vỏ máy tính, ti vi, người ta kết hợp cao su polybutadien vào mạng poly-styren để sản xuất ra loại polystyren biến tính bằng cao su (HIPS).

Quy trình của NSCC cũng có thể được áp dụng để sản xuất nhựa HLPS có độ bền cao, độ bóng cao, dùng để thay thế cho nhựa ABS (acrylonitril - butadien - styren) trong nhiều ứng dụng.

Mô tả quy trình:

Quy trình bao gồm một quá trình polyme hóa liên tục nguyên liệu styren dưới tác dụng của các tác nhân nhiệt và hóa chất. Ở kiểu thiết kế điển hình, thường có 2 dòng phản ứng riêng cho GPPS và HIPS. Dòng phản ứng GPPS có khả năng tạo ra nhiều cấp độ khác nhau của sản phẩm GPPS - từ loại phân tử lượng thấp, độ chảy cao, đến loại phân tử lượng cao, bền nhiệt. Dòng phản ứng HIPS có một thiết bị phản ứng được thiết kế thích hợp, cho phép điều chỉnh sự phân phối cao su trên mạng polystyren. Sự phân phối tốt hơn của cao su sẽ tạo cho polyme sản phẩm có độ bền cao hơn, đồng thời giảm định mức tiêu hao cao su. Quá trình này cũng cho phép không chế cỡ hạt cao su với độ chính xác dưới 1 micron. Các hạt cao su nhỏ sẽ tạo ra bề mặt trơn nhẵn cho sản phẩm làm từ nhựa HIPS với độ bền cao, các tính năng cơ học và hoàn thiện bề mặt vượt trội so với sản phẩm làm từ nhựa ABS.

Mỗi dòng phản ứng GPPS và HIPS đều có các thiết bị polyme hóa đặt theo dãy, các dây chuyền bay hơi hai bậc và tạo hạt. Thiết bị bay hơi được thiết kế để sản xuất ra sản phẩm polystyren với tổng dư lượng các chất dễ bay hơi thấp hơn 100 ppm (trọng lượng). Thiết bị thông thường còn gồm có các bộ phận chuẩn bị nguyên liệu, thu hồi monome styren, khử nước và bốc dỡ nhựa khối lớn.

Tiêu hao nguyên liệu đối với nhà máy công suất 50.000 tấn GPPS/ năm + 50.000 tấn HIPS/ năm như sau:

Sản xuất GPPS:

Styren: 0,999 - 1,007 tấn/ tấn GPPS~

Sản xuất HIPS:

Styren: 0,926 - 0,948 tấn/ tấn HIPS.

Cao su: 0,052 - 0,064 tấn/ tấn HIPS.

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT POLYSTYREN XỐP

Đây là công nghệ của các công ty ABB Lummus Global/ BP Chemicals,

được áp dụng để sản xuất polystyren xốp (EPS) theo phương pháp huyền phù. Hiện nay, 3 nhà máy sản xuất polystyren theo công nghệ này đã được vận hành tại Pháp, Đức và Trung Quốc, với tổng công suất 200.000 tấn/ năm.

Công nghệ BP/Lummus là một trong những quy trình công nghệ hiện đại nhất để sản xuất EPS. Người ta áp dụng việc điều khiển bằng máy vi tính để sản xuất sản phẩm đồng nhất, đồng thời giảm tối đa nhu cầu năng lượng.

Định mức tiêu hao nguyên vật liệu và năng lượng:

Styren và pentan : 1.000 - 1.01 5 kg/ tấn

Hóa chất xử lý: 25 - 49 kg/ tấn EPS

Nước khử khoáng: 1.000 kg/ tấn EPS

Điện: 150 kwh/ tấn EPS

Hơi: 0,42 tấn/ tấn EPS

Nước làm lạnh: 120 m³/tấn EPS

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT POLYSTYREN CHỊU VA ĐẬP

Đây là công nghệ của các công ty ABB Lummus Global/ BP Chemicals, được áp dụng để sản xuất polystyren thông dụng (GPPS) và polystyren chịu va đập (HIPS) theo quy trình liên tục khối.

Công nghệ này là một trong những công nghệ hiện đại nhất để sản xuất GPPS và HIPS. Bằng công nghệ này, người ta sản xuất được các sản phẩm với chất lượng cao và ổn định.

Hiện nay, một số nhà máy tại Pháp, Đức, Thụy Điển đang vận hành theo công nghệ này, với tổng công suất đạt khoảng 450.000 tấn GPPS và HIPS/ năm. Một nhà máy khác với công suất 300.000 tấn GPPS và HIPS/năm sẽ đi vào sản xuất tại Trung Quốc từ năm 2005.

Định mức tiêu hao nguyên vật liệu và năng lượng (tính theo tấn polystyren):

GPPS HLPS

Styren và nguyên liệu dầu, kg:	1.011	937
--------------------------------	-------	-----

Cao su, kg	-	73
------------	---	----

Các chất phụ gia, kg	1	2
----------------------	---	---

Điện, kwh	97	110
-----------	----	-----

Nhiên liệu, 103 Kcal	127	127
----------------------	-----	-----

Nước làm lạnh, m ³ 46	26	
----------------------------------	----	--

Hơi áp suất thấp, kg	6	6
----------------------	---	---

HOÀNG VÂN