

تکنولوژی تهیه PVC

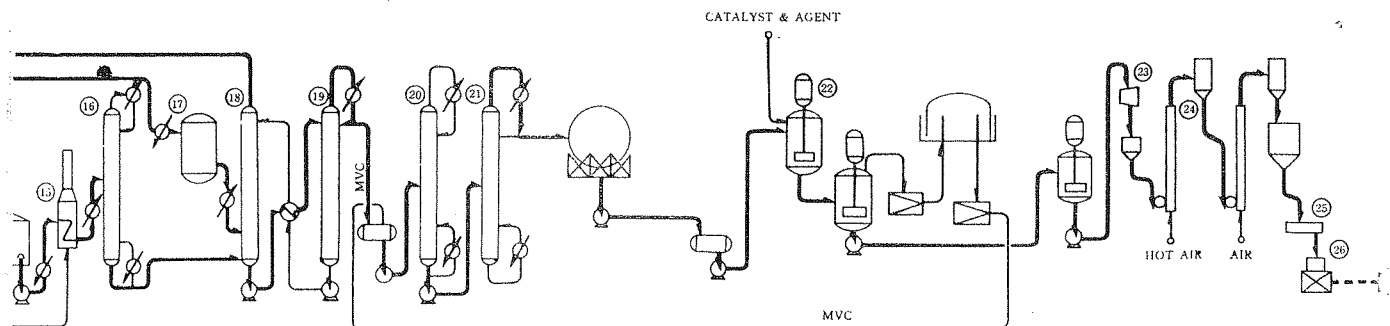
از: دکتر ناصر شریفی

زنجیر پلیمر P.V.C

اتیلن و استیلن* حاصل می شود که دوده و مواد قطرانی آن در برج تخلیص⁽⁴⁾ به کمک آب حذف می گردد و توسط کمپرسور⁽⁶⁾ با فشار 6-7 جو به واحد جمع آوری آروماتها⁽⁷⁾ فرستاده می شود و تا منهای 20°C سرد می گردد تا از آروماتها و آب عاری گردد (مقدار آروماتها در حدود 5% وزنی نفتا می باشد) و سپس جهت تخلیص به واحد حذف هیدروکربنهای سنگین⁽⁸⁾ که توسط دی کلرواتان (اتیلن دی کلراید = EDC) عمل می نماید فرستاده می شود و گازهای سبک محلول را مجدداً در اثر بهم زدن حذف می کنند⁽⁹⁾ و بالاخره گازها را به واحد تبدیل استیلن به MVC می فرستند و اتیلن موجود در محصول کراکینگ از این واحد

برخی از کشورها نظیر ژاپن که فاقد منابع نفتی میباشد بجای استفاده از گازهای چاههای نفتی، منابع گازی و گازهای پالایشگاهها، از کراکینگ کاتالیتیکی نفتا* استفاده می کنند. بطوریکه شمای تبدیل نفتا به پلی واینیل کلراید (P.V.C) نشان می دهد. ابتدا، برای تهیه مونومر کلرور وینیل یا واینیل کلراید (M.V.C)، نفتا را که قبلاً تا 500°C گرم شده است در اجاق کراکینگ نفتا⁽³⁾ شامل اطاق احتراق که درجه حرارت آن در اثر احتراق ناقص مقدار جزئی گاز و اکسیژن به 2000°C رسیده است، در فشار جو کراکینگ می نمایند.

در این واکنش در حدود 53% وزنی از گازهای



5 EDC THERMAL CRACKING

6 C.H. REACTION AND MVC SEPARATION

7. POLYMERIZATION

**

محصول گازی کراکینگ نفتا

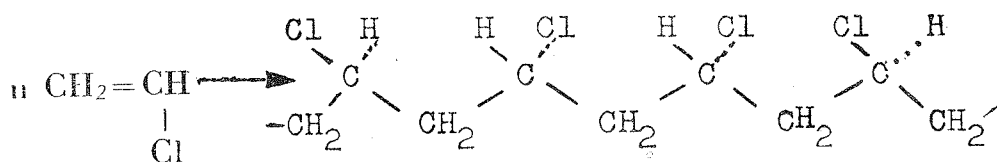
Mol%	ترکیب
2.67	N ₂
1.0	O ₂
28.61	H ₂
13.24	CO
10.93	CH ₄
21.18	CO ₂
90.1	C ₂ H ₂
10.75	C ₂ H ₄
0.99	C ₃ و هیدروکربورهای سنگین تر
1.05	آروماتها

جهت تخلیص به واحد MVC رجعت داده می شود. از طرف دیگر خمیر PVC را که خوب بهم خورده است در سانتریفوژ⁽²³⁾ آبگیری می نمایند تا مقدار رطوبت آن به کمتر از 20% وزنی برسد. در اینحال آنرا در خشک کننده⁽²⁴⁾ جهت تهیه پودر خشک رزین بطوریکه تجزیه و تخریب نگردد، سریعاً خشک نموده و توسط منتقل کننده پنوماتیک به قسمت بسته بندی⁽⁵²⁾⁽⁶²⁾ فرستاده می شود.

محصول پلیمر یزاسیون مونومر واینیل کلراید (MVC) ماده پلاستیکی P.V.C. بفرمول عمومی زیر است.

مهمترین روشهای تهیه آن عبارتند از: پلیمریزاسیون بر روی خود مونومر (بدون حلال)، در محلول، به روش راسب شدن، بحال دیسپرسیون-

می شود. HCl از بالای برج خارج می شود و به رآکتور تبدیل استیلن می رود. از طرف دیگر، گاز کراک شده نیز پس از تخلیص و حذف هیدروکربورهای سنگین با HCl حاصل از کراکینگ حرارتی EDC وارد رآکتورهای استیلن می شود.⁽¹⁷⁾ واکنش بین استیلن و اسید کلریدریک بمنظور تهیه MVC با مقادیر استوکیومتری در مجاور کاتالیزر کلرور جیوه و حرارت 120-180°C انجام می شود. فشار جزئی استیلن در این عمل 0.6 آتمسفر است. MVC حاصل مجدداً طبق روشی که ذکر گردید جدا می گردد و جهت خلوص کامل در واحد های تخلیص⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ به کمک تقطیر خالص می شود. واکنش پلیمر یزاسیون در اتوکلاو⁽²²⁾ بحال سوسپانسیون (تعلیق)، در مجاور کاتالیزر انجام می شود. و MVC باقیمانده، پس از جمع آوری



با وجود کم بودن حلالهای قابل توجه P.V.C معهذاً پلیمریزاسیون به نسبت 2 قسمت مونومر محلول در یک قسمت استون و یا استات اتیل در داخل یک اتو-کلا و انجام می شود. عمل در حرارت جوش مونومر و کاتالیزر P.B (0.3%) و در حال بهم زدن مدت 20-12 ساعت طول می کشد. ژلاتین حاصله در گرما را در شست مخلوط کننده با مخلوطی از $\frac{\text{تولوئن}}{\text{سیکلو هگزانون}}$ به نسبت $\frac{1}{4}$ به غلظت 25% میرسانند.

P.V.C حاصله در محلول پایدارولی K-Wert آن کم است، بدینجهت در صنایع چسبها، لاکها و ورنیها میتواند مصرف شود. اشکال این نوع پلیمریزاسیون عدم موفقیت در خروج تمامی مونومر است که توسط پلیمر جذب شده است.

۳- پلیمریزاسیون به روش راسب شدن. (par précipitation). این عمل در مجاورت یک حلال مونومر که نسبت به پلیمر غیر حلال است و در اتو کلاوی به نسبت یک قسمت مونومر و یک قسمت متانول انیدر و 0.3% کاتالیزر P.B در حرارت نزدیک به جوش و مدت 20-12 ساعت انجام می شود. محصول هوموژن و خالص را صاف نموده و پس از صاف کردن خشک می نمایند. پلیمر، پودر سفید و ظریفی است که K-Wert آن کم و در صنایع ورنیها و چسبها مصرف می شود.

۴- پلیمریزاسیون بحال امولسیون (1)

(en emulsion)

اساس کار مبتنی است بر پلیمریزاسیون مونومر به ذرات بی نهایت ظریف (بقطر 0.1 تا 0.3 μ). تکنیک پلیمریزاسیون بحال امولسیون که در مورد تهیه لاستیکهای سنتزی نیز معمول است یکی از بهترین روشهای جالب توجه پلیمریزاسیون بشمار میرود در این روش مونومر V.C را بحال امولسیون در آب پلیمریزه می نمایند.

1- emulsion polymerization.

نسبت V.C به آب خیلی زیاد ولی معمولاً از 40% مخلوط تجاوز نمی نماید. پلیمریزاسیون بر روش مداوم در یک اتو کلا و مجهز بیک بهم زن که هوای آن بوسیله جریان یک گاز بی اثر و یا جریان مونومر کلرورونیل قبل از پلیمریزاسیون خارج می شود، انجام می گردد. آب، کاتالیزور، عوامل امولسیون کننده و کلرورونیل با یکدیگر در رآکتور پلیمریزاسیون مخلوط می شوند و عمل در حرارت 80-25°C بر حسب وزن مولکولی مورد نیاز در PH حدود 6-8 انجام می شود. آب را بمنظور حذف کالری حاصله از واکنش اگزوترمیک پلیمریزاسیون و نگهداری ویسکوزیته خیلی کم محلول جهت سهولت بهم زدن بکار میبرند. کاتالیزرهای محلول در آب، پرسولفات پتاسیم، آب اکسیژنه و یا یک سیستم ردو کس است (مقدار کمی پرسولفات-بی سولفیت) عوامل امولسیون کننده، معمولاً در ژانهای آنیونی نظیر هیدروکربورهای سولفونه و جدیداً از دترژانهای غیرایونی استفاده می شود که دل آنها برقراری ارتباط بین کلرور و وینیل و کاتالیزر است.

الکلهای پلی وینیلی و یا مشتقات سلولزی جهت پایداری لاتکس P.V.C بکار میرود. کلرورونیل که وارد عمل نشده است از محصول حذف و دوباره به رآکتور برگشت داده میشود و بالاخره لاتکس حاصله را بوسیله پولوریزاسیون خشک می نمایند.

امتیاز و واکنش پلیمریزاسیون بحال امولسیون نسبت به سایر روشها، امکان و سهولت انجام و واکنش پلیمریزاسیون بطور دائم، سرعت زیاد پلیمریزاسیون و تهیه ماگروملکولهای با اوزان ملکولی زیاد است. به علاوه با این روش محصولات نهائی جالب توجهی میتوان بدست آورد که در مورد سایر تکنیکها به سختی و یا امکان ناپذیر است. این نوع محصولات در بازار

آنرا از قشر مقاوم دیگری می پوشانند. ارتفاع این رآکتورها در حدود ۱۵ متر و پهنای آن ۱/۵ متر است که مجهز بیک بهم زن قوی می باشد. موادی که در آن میتوان بکار برد با حجمهای زیر تطبیق می کند:

آب 6000 لیتر

؟ ماده امولسیون کننده تا 10% (اکتودسیل سولفات- سدیم)

1500 لیتر

؟ پرسولفات پتاسیم تا 1%

100 لیتر M.V.C

1800 لیتر فشار رآکتور در حدود 4 اتمسفر و درجه

حرارت آن $40-50^{\circ}\text{C}$ می باشد. با پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون، شیره پلیمری که حاصل می شود به علت سنگین تر بودن از آب، در ته رآکتور جمع می شود و بتدریج از آنجا کشیده و خارج می گردد.

سپس در مخازن مخصوصی در مجاور محلولهای نمکی قرار می گیرد. پس از صاف کردن، شیره پلیمر را در ظرفهای مخصوص دیگری مرتباً بر روی سیلندرهای گرم تهیه ورقه ها پولوریزه می کنند و با عمل تبخیر و حذف آب، پلیمر را بصورت ذرات و یا «چیمس» بیرون می آورند.

اگر رآکتور افقی باشد، از لوله های بطول 10m و قطر 0.5m که بملایمت می چرخد و در

حرارت $40-50^{\circ}\text{C}$ گرم می شود استفاده می نمایند.

فرمول کلی مواد داخل این نوع رآکتورها را میتوان بصورت زیر پیش بینی نمود.

آب 1750 لیتر

عامل امولسیون کننده 70 کیلوگرم

مونومر 1750 کیلوگرم

آب اکسیژنه 40% 20 کیلوگرم

پس از ۲۴ ساعت شیر امولسیون را قلیائی کرده و در خشک کننده شیشه ای به ارتفاع 20/m و قطر

10m که در آن هوای گرم 150°C از جهت مخالف عبور میکند آنرا خشک می نمایند. مشخصات رزین حاصله در حرارت های مختلف بقرار زیر است:

در $38-40^{\circ}\text{C}$ مقدار K-Wert برابر 75-80

» 34-40 » » » 65-75

» 48-50 » » » 58-64

هـ- پلیمریزاسیون بحال تعلیق یا سوپانسیون

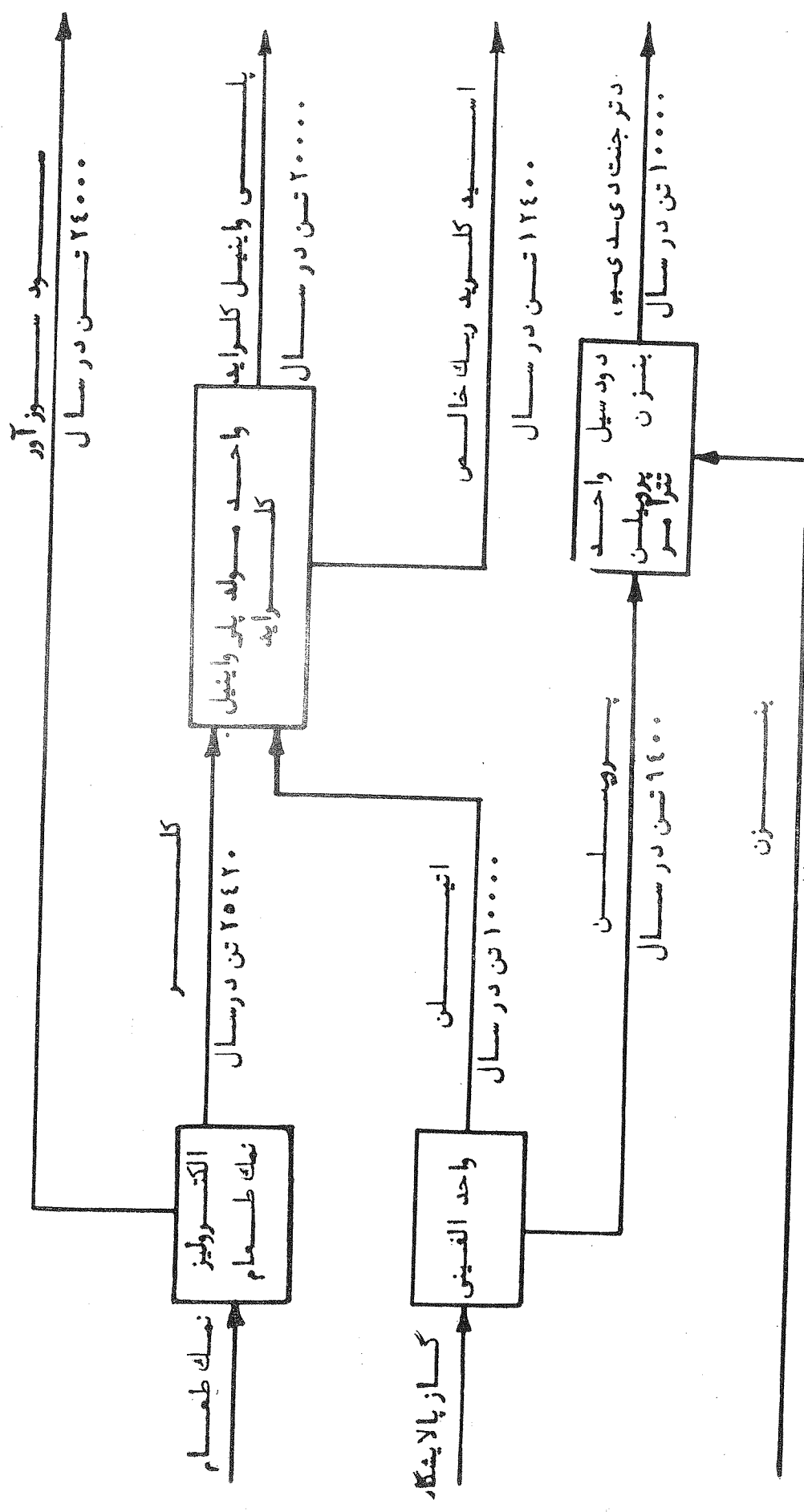
روش غیر مداومی است که در آن آب، کاتالیزر و MVC را در رآکتوری تحت فشار و در حال بهم زدن عمل می نمایند. واکنش پلیمریزاسیون به کمک قطرات کوچک مونومر در آب بصورت تعلیق صورت می گیرد. اکسیژن و هوا که به عنوان فاز انقطاع واکنش پلیمریزاسیون عمل می نماید توسط یک گاز بی اثر و یا جریان مونومر از محیط خارج می شود.

عمل در درجه حرارت $35-45^{\circ}\text{C}$ و $\text{PH}=5-8$ و در مجاور کاتالیزرهای پراکسیدهای آلی نامحلول در آب نظیر پراکسید بنزوپروپیل و گلوئیدهای پروتکتور از جنس الکل پلی وینیل و یا مشتقات سلولزی انجام می گردد.

وقتی 90% مونومر تبدیل شد، مونومر باقیمانده را برگشت داده و پلیمر بحال تعلیق را ابتدا با آب شسته، سپس ساتریفوز نموده و در گرم کننده هوایی دورانی کاملاً خشک می نمایند. محصول عمل P.V.C بصورت پودر است.

اختلاف اساسی بین این دو روش اخیر، قیمت زیاد عملیات در مورد پلیمریزاسیون بحال امولسیون به علت خشک کردن بحال پولوریزه است و بالاخره اختلاف مرغوبیت آنهاست که در مورد پلیمریزاسیون بحال تعلیق، محصول عاری از عامل امولسیون کننده است.

معمولاً P.V.C حاصل بحال امولسیون را



دیاکرام ساده واحدهای شرکت پتروشیمی آبادان

جهت تهیه لانتکس ویا بحال دیسپرسه در پلاستیفیا نها
برای تهیه پلاستیزول مصرف مینمایند.
طرز تهیه P.V.C در آزمایشگاه ،

۱- پلیمریزاسیون کلرورونیل - بوسیله
پراکسیدها :

در اتوکلاو فولادی (Inox) مجهز بیک همزن
که در حرارت ثابتی کار میکند، ظرف پلیمریزاسیون
بحال امولسیون، محتوی یک لیتر آب مقطر و 50g
صابون یادترژان و 5.5g محلول 30% آب کسیرنه
را قرار میدهند و ظرف محتوی محلول فوق را بکمک
یخ خشک که در الکل مطلق ریخته شده است سرد نموده
و سپس 500g کلرورونیل را در آن متراکم میکنند
و مدت 20 ساعت در حرارت 40-50°C نگهدارند
تا واکنش پلیمریزاسیون کامل شود. در خاتمه پلیمر
را صاف کرده و پس از شستشو با آب آنرا خشک
مینمایند.

۲- پلیمریزاسیون بر روی توده مونومر .
در لوله پلیمر بگنجایش 150-200ml که
هوای آن بوسیله جریان ازت راننده شده و در حمام

یخ خشک واستن سرد شده ، در حدود 50g M.V.C
را که از کپسولی خارج میشود متراکم میکنند
و در حدود 0.5g پراکسید بنزوئیل را بدان اضافه
می نمایند و پس از راندن کامل گازها و هوا بوسیله ازت،
بالای لوله را می بندند. در طول عمل پلیمریزاسیون،
فشار بمقدار قابل ملاحظه ای بالا میرود در نتیجه باید
لوله پلیمر را مناسب انتخاب کرد و آنرا در ظرف
محفوظی برای جلوگیری از خطر انفجار جای داد.
در این موقع لوله پلیمر را در حمام 50°C بمدت 24
ساعت گرم مینمایند پلیمری بشکل شیشه جامد (کمی
رنگی) با وزن ملکولی 50,000-70,000 حاصل
میشود و واکنش پلیمریزاسیون در مقابل اشعه U.V
در مدت 1-1.5 ساعت انجام می شود .

پلیمریزاسیون در حلال سیکلوهگزان و کاتالیزرهای
آروماتیک در شرایط آزمایشهای فوق نیز
عملی است و پلیمری که بدین ترتیب حاصل میشود
دارای ویسکوزیته inherent برابر یک در محلول 0.1%
سیکلوهگزان است .

نا تمام