



بررسی و امکان تقلیل منومر استایرن باقی مانده در محصول پلی استایرن تولیدی گریدهای HIPS و GPPS واحد عملیاتی

محمد غلامی سلطان احمدی

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

فهیمة درخشان فرد

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: f.dfard@gmail.com

چکیده

در این تحقیق امکان کاهش بیش تر مقدار منومرهای استایرن باقی مانده در محصول تولیدی پلی استایرن معمولی و مقاوم در واحد عملیاتی بررسی شده و تاثیر مقدار فشارخلاء، در مخازن فرار زدا، و مقدار آب تزریقی به محتوای پلیمر قبل از ورود به مخازن فرار زدا، و حجم پلیمر در مخازن فرار زدا و دمای پلیمر و اثر پارامترهای عملیاتی راکتورهای پلیمریزاسیون و پروسس بر روی مقدار منومر باقی مانده مطالعه و بررسی شده و پارامترهای فشار و کیوم و مقدار آب تزریقی جهت زدودن منومرهای استایرن و لول فرار زداها و دما بر حسب مقدار منومر باقی مانده نمودار شده و نتیجه گیری و بحث و آنالیز شده و هم چنین عملکرد مکانیسم مخازن فرار زدا نیز بررسی شده و در نهایت نتیجه گیری جهت بهینه کردن و امکان کاهش منومر استایرن صورت گرفته. در ادامه پیشنهاداتی فنی و عملی جهت اصلاحات لازم براساس فوق ارائه شده است.

کلیدواژه: منومر، استایرن، پلی استایرن، منومر استایرن، منومر باقی مانده.

مقدمه

دانش بشری با توجه به ذات جستجوگری و کنجکاوی و آفرینش منحصر به فرد هوشمندی انسان مسیر توسعه و پیشرفت را طی می‌کند و در این راستا جهان را می‌سازد [۴-۱]. در عصر کنونی پیوسته علوم جدید با سرعت بیش‌تری ایجاد می‌شود و در ارتباط تنگاتنگ با همدیگر زندگی بشر را متحول می‌سازند. علمی نظیر، علم پلیمر.

پلیمر در زندگی بشر رفته رفته نقش اساسی و بزرگ‌تری را بازی می‌کند نگاهی به محیط اطراف و با کمی دقت متوجه می‌شویم که زندگی بشر از مواد پلیمری و علم پلیمر جدا نشدنی می‌باشد [۵-۶]. این مواد بعضاً بصورت طبیعی وجود دارند نظیر سلولز، لاستیک طبیعی، و حتی دی-ان-ای انسان، و در موارد زیادی به دست بشر ساخته می‌شوند [۷].

که شامل صدها نوع پلیمر با کاربردهای عمومی و یا اختصاصی می‌باشند، نظیر انواع پلاستیک‌ها، لاستیک‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها، آلیاژهای پلیمری و غیره که طیف گسترده‌ای از نیازهای انسان را تامین می‌کنند.

علوم پلیمر بعد از جنگ جهانی دوم جای خود را در جامعه بشر بیش‌تر باز کرد، ساخته شدن بعضی از پلیمرهای مصنوعی و مطالعه بر روی انواع پلیمرهای مصنوعی و طبیعی رفته رفته زیادتر شده و اکنون پلیمر و علم پلیمر جزء لاینفک در مسیر توسعه صنعت و زندگی بشر شده. کاملاً روشن می‌باشد که افق توسعه علم و کاربرد پلیمر به اندازه زندگی بشر خواهد بود [۸-۱۲].

پلیمرها با توجه به ویژگی‌ها و تنوعی که دارند، در بسیاری از کاربردها از جمله در صنایع غذایی، الکترونیک، خودروسازی، نظامی و هوا-فضا، و دارویی به طور وسیع استفاده می‌شوند، پر واضح می‌باشد که استفاده مواد پلیمری در وسایل دارویی و بهداشتی و همچنین در صنایع غذایی حساسیت بالاتری می‌طلبد و نیاز به دقت و خلوص و کیفیت بالایی در تولید دارد [۱۳-۱۴].

مهم‌ترین ویژگی‌هایی که باعث توسعه این مواد پلیمری شده‌اند، فراورش در دماهای پایین و نسبت مقاومت به وزن و سختی به وزن بالا، پایداری ابعاد مناسب، دانسیته کم، کارآیی مکانیکی خوب و مقاومت می‌باشد. پلیمرها مولکول‌های بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی مولکول‌های بسیار کوچک‌تر ساخته شده‌اند. مولکول‌های کوچکی که مولکول پلیمر را به وجود می‌آورند، مونومر نامیده می‌شوند.

واکنشی که طی آن اتصال این مولکول‌ها به هم صورت می‌گیرد، را پلیمریزاسیون می‌نامند. در یک مولکول پلیمر صدها، هزاران و صد هزاران مولکول را می‌توان یافت که به هم متصل شده‌اند. وزن مولکولی یک مولکول پلیمر ممکن است به میلیون‌ها برسد [۱۵].

بررسی‌ها و مطالعات آزمایشگاهی نشان داده‌اند که در اغلب موارد پلیمریزاسیون مونومرها صد درصد تبدیل به پلیمر نشده و مقادیری تحت عنوان مونومر، دایمر، تریمر، الیگومر و در نهایت مقداری از این عوامل در محتوای پلیمر تولید شده حتی بعد از کاربرد روش‌ها و تکنولوژی‌های پیشرفته فنی و شیمیایی باقی می‌مانند.

مونومرهای باقیمانده را (RESIDUAL MONOMER) می‌نامند و از آنجایی که واحدهای واکنش نداده در محتوای پلیمر می‌باشند، بنابراین امکان واکنش مجدد و فعالیت بالا را در صورت مهاجرت به بیرون از پلیمر خواهند داشت که خود می‌تواند در مصارف بعدی پلیمر سمی بوده و برای انسان و محیط زیست مشکلاتی ایجاد کند [۱۶].

در انواع پروسس‌های صنعتی تولید هر پلیمر سعی در کنترل میزان باقی‌مانده مونومر بخصوص در صورت سمی بودن می‌باشد.

پلی استایرن یکی از پلیمرهای مصنوعی با کاربرد وسیع در انواع صنایع دیگر شامل غذایی بهداشتی دارویی و غیره می‌باشد، که در این موارد نیاز به کاهش و کنترل میزان مونومر باقی‌مانده بدلیل سمی بودن در محتوای محصول نهایی بسیار

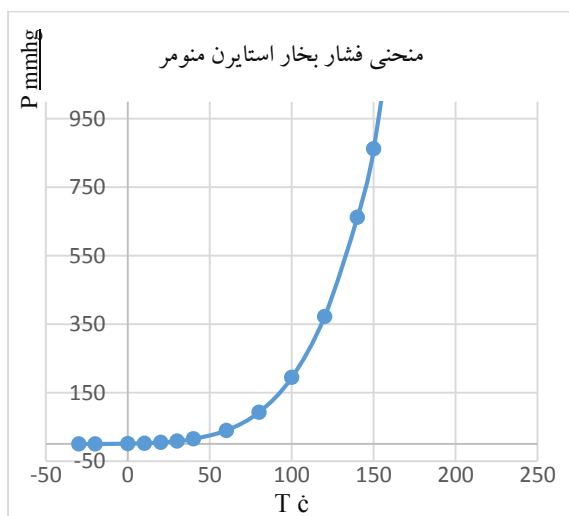
Reactor) اول می‌شود، بعد از این راکتور جریان خروجی وارد راکتور SMR دوم می‌شود.

جریان خروجی از راکتور SMR دوم با ترکیب درصد تقریبی ۸۰ الی ۸۵ درصد تبدیل و مابقی استایرن و اتیل بنزن وارد Pre heater شده و دمای جریان به حدود ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده می‌شود و بلافاصله وارد فرار زدای اول شده و بعد از این که مقداری از محتوای مواد سبک از جریان توسط فرارزدا گرفته شد، جریان خروجی از آن وارد Inline Static Mixer شده، در این قسمت ضمن تزریق آب دمین (de mineralized water) با دمای محیط، پلیمر مذاب با آب مخلوط شده وارد فرار زدای دوم می‌شود.

مابقی مواد فرار در این قسمت گرفته می‌شود و مذاب حاصل به سمت بخش دانه بندی (pelletizer) شده و بعد از اینکه در قسمت دانه بندی گرانول‌های تولید سرد و خشک شدند جهت بسته بندی نهایی به قسمت Bagging ارسال می‌شود. در قسمت بسته بندی محصول حاصل بصورت کیسه‌های ۲۵ کیلوگی به توسط پالت‌های مربوطه بارگیری و به دست مصرف کننده نهایی می‌رسد.

نتایج و بحث

فشار بخار مربوط به استایرن مطابق منحنی نمودار ۱ می‌باشد.



نمودار ۱: فشار بخار استایرن برحسب میلی‌متر جیوه

مهم می‌باشد. این تحقیق در مورد منومر استایرن بحث می‌کند. تحقیق در مورد میزان منومر باقی مانده در پروسس پلیمر و روش عملیاتی ارزشمند خواهد بود [۱۸-۱۹].

مواد و روش‌ها

در واحد تولیدی پلیمر پلی استایرن پتروشیمی تبریز نوع و سنیتیک پلیمریزاسیون بصورت هموپلیمریزاسیون زنجیری رادیکال آزاد و تحت پروسس توده‌ای (بالک) انجام می‌شود. تولید رادیکال آزاد بصورت اعمال حرارت می‌باشد و واکنش پلیمریزاسیون گرمازا می‌باشد (اگزوترمیک)، ولی انرژی اکتیواسیون اولیه توسط یک مبدل گرمایی (Heat Exchanger) تحت عنوان پیش گرمکن (Pre Heater) اعمال می‌شود، در کل پروسه تولید، اعمال گرما و یا کاهش گرما توسط روغن حرارتی که بوسیله کوره داغ می‌شود و در صورت نیاز بوسیله فن‌های هوایی سرد می‌شود، انجام می‌گیرد.

به بیان دیگر روغن داغ بعنوان واسط حرارتی و انتقال حرارت عمل می‌کند مهم‌ترین خاصیت روغن حرارتی داشتن نقطه جوش بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در فشار اتمسفریک و همچنین پایداری در این دما و نقطه احتراق خود بخودی بالاتر از این دما می‌باشد. جریان ورودی به پیش گرمکن همدمای محیط می‌باشد، جهت اعمال انرژی اکتیواسیون برای شروع واکنش دمای خروجی از پیش گرمکن در محدوده ۸۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم می‌شود.

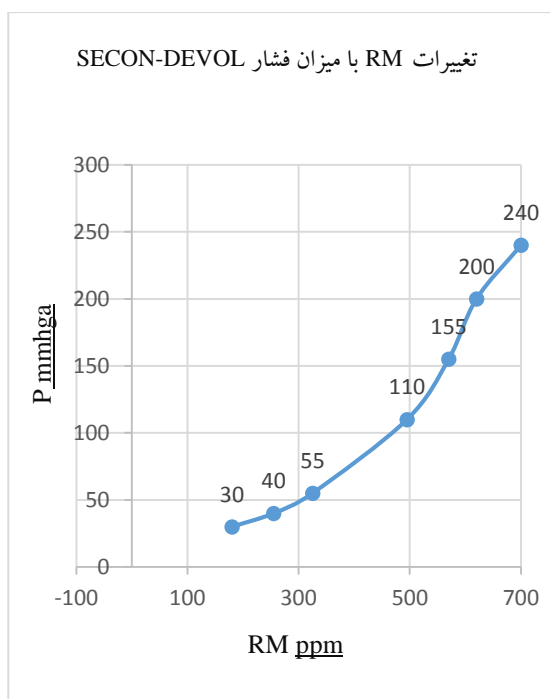
البته قسمتی از حرارت لازم برای شروع واکنش در اولین راکتور توسط ژاکت دوجداره تامین می‌شود که بعد از شروع واکنش این منبع حرارتی قطع می‌شود.

بعد از شروع واکنش بدلیل گرمازا بودن واکنش حرارت اضافی از سیستم خارج می‌شود و بدین ترتیب سیستم در تعادل نگه داشته می‌شود. استایرن حرارت داده شده در قسمت پیش گرمکن وارد اولین راکتور تحت عنوان پریپول (Pre polymerization Reactor) شده و بعد پلیمریزاسیون تقریباً ۳۰ درصدی وارد راکتور SMR (Static Mixer) تقریباً

البته با کاهش بیش‌تر فشار مقدار منومر باقی‌مانده صفر نخواهد شد.

این منحنی می‌تواند نشان بدهد که کاهش فشار به‌تنهایی در کاهش میزان RM بعد از یک مقدار حدی امکان‌پذیر نخواهد بود، که البته زمان دادن به تأثیر و کیوم تا حدی در کاهش منومر موثر خواهد بود، ولی این محدودیت بخصوص در پروسه تولید صنعتی دلیل زمانبر بودن و افزایش هزینه تولید قابل قبول نمی‌باشد.

مقادیر در دمای ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد مذاب و مقدار آب تزریقی ۱۰۰ lit/h می‌باشند.



نمودار ۲: تغییرات منومر باقی‌مانده با فشار فرارزادی دوم

تزریق آب به داخل مذاب قبل از ورود به فرارزادی دوم اثر مستقیم در کاهش میزان منومر باقی‌مانده دارد ولی اثر مذکور بعد از حدودی میل به مقدار ثابت دارد. که علت آن احتمالاً محدودیت در امتزاج یعنی عدم امکان نفوذ آب در لابلای مولکول‌های زنجیری پلیمر و میزان حلالیت استایرن در آب که (۰/۰۳ AT ۲۰°C) می‌باشد.

بررسی داده‌های منحنی فشار بخار با توجه با مقادیر حاصل نشان می‌دهد که تبخیر منومرهای استایرن حتی در دماهای پایین‌تر از صفر درجه سانتی‌گراد نیز امکان دارد.

بعنوان مثال مقدار فشار بخار در دمای $T = -1^{\circ}\text{C}$ برابر با $1/1 \text{ mmhg}$ می‌باشد، و در دمای $T = 200^{\circ}\text{C}$ برابر با $2657/458 \text{ mmhg}$ می‌باشد و این یعنی اینکه محدودیت فشار بخار برای تبخیر منومر وجود ندارد و در دماهایی که پلیمر در پایین‌تر از نقطه شیشه‌ای $T_g = 109 \pm 2^{\circ}\text{C}$ می‌باشد، تبخیر پلیمر بدلیل ساختار شیشه‌ای پلیمر حداقل با سرعت خیلی پایین انجام خواهد شد و در دماهای بالاتر از آن رفته رفته سرعت تبخیر افزایش می‌یابد.

هر چند که فشار بخار منومر در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد خیلی بالاست، در عمل باز بدلیل درگیر شدن منومرها در ساختار مذاب پلیمر زمان زیادی جهت تبخیر از داخل مذاب نیاز می‌باشد و بنابراین در این شرایط استفاده از تکنولوژی‌های فیزیکی لازم می‌باشد.

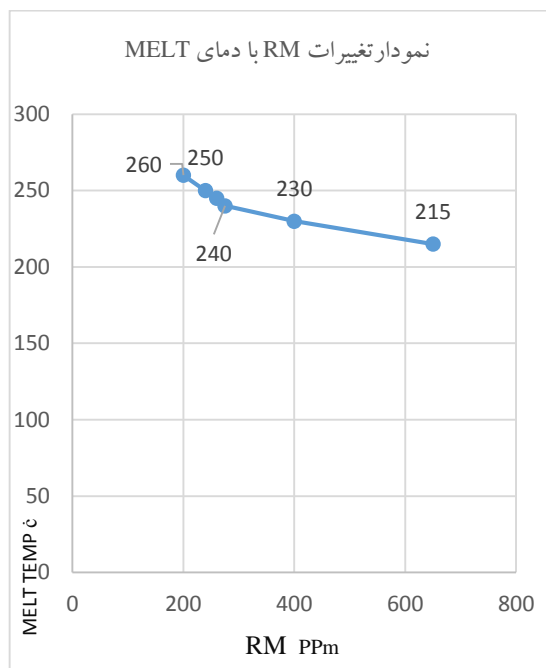
در این روش‌ها استفاده از ایجاد و کیوم و دمای بالا و آب و افزایش سطح تبخیر مذاب کارایی خوبی داشته‌اند.

بنابراین بهینه کردن استفاده از کاربرد این پارامترها می‌تواند در کاهش میزان منومر باقی‌مانده اثرات عالی بگذارد. افزایش زمان اقامت پلیمر به همراه اعمال فیزیکی در داخل فرارزدا و اعمال همزمان حرارت و خلغ باعث کاهش مقدار منومر باقی‌مانده خواهد شد ولی در مقیاس صنعتی هر چقدر این زمان و عملیات فیزیکی بهینه یابد از جنبه اقتصادی طراحی و خرید فرارزدا هزینه بر خواهد بود و بنابراین محدودیت زمان اقامت و انتخاب نوع فرارزدا با توجه به خصوصیات رئولوژیکی و صرفه اقتصادی وجود دارد.

با توجه به تغییرات در تولید جداول و مقادیر تست‌ها در مقادیر تولیدی با محدوده ۶/۷ ton/h حاصل شده‌اند.

کاهش فشار یعنی افزایش و کیوم در فرارزدا باعث کاهش مقدار منومر باقی‌مانده در نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

این نمودار نشان می‌دهد که با افزایش دمای مذاب رفته رفته مقدار منومر باقی مانده کاهش می‌یابد. مقادیر در میزان آب تزریقی ۱۰۰ lit/h و فشار ۴۰ mmhga می‌باشند.



نمودار ۴: تغییرات RM با دمای مذاب

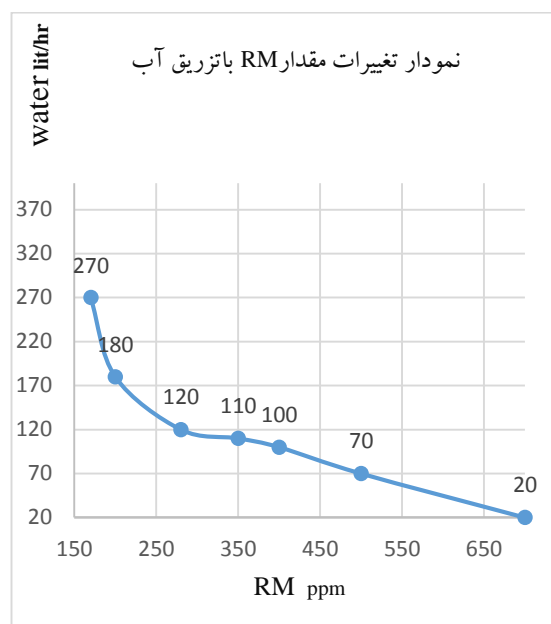
با توجه به داده‌های به دست آمده از آزمون‌های مختلف و شرایط - فشار - دما - میزان و کیوم - مقدار آب دمین تزریقی - و مقدار دبی مذاب ورودی به مخازن فرار زدا، یعنی مقدار تولید می‌توان نتایج زیر را از این تحقیق گرفت.

نتیجه‌گیری

- افزایش دمای مذاب باعث کاهش هرچه بیشتر میزان منومر باقی مانده در محصول خواهد شد ولی محدودیت‌هایی وجود دارد که ناچاراً باید در این محدوده عمل کرد. این محدودیت‌ها برای دما ناشی از امکان تخریب پلیمر و ایجاد نتیجه معکوس در کاهش میزان منومر می‌باشد.

از طرفی افزایش میزان دما در مورد پلیمر HIPS احتمال کراسلینک و در نهایت عوض شدن ماهیت پلیمر خواهد شد و همچنین افزایش میزان انرژی مصرف شده را به همراه

بنابراین استفاده از آب به تنهایی نخواهد توانست میزان منومر باقی مانده را به اندازه لازم کاهش دهد ولی اثر کاهشی عالی دارد. جدول (۳) مقدار آب و نتایج RM را نشان می‌دهد که در فشار ۴۰ mmhga و دمای ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد مذاب، در نمودار (۳) منحنی شده‌اند.



نمودار ۳: تغییرات RM با میزان تزریق آب

عامل اصلی تبخیر استایرن منومر از محتوای پلیمر دما می‌باشد. اعمال حرارت به مذاب باعث افزایش تحرکات مولکولی شده و در نهایت مولکول‌های با فراریت بیش‌تر تمایل به فرار داشته و در صورت نبودن موانع دیگر از مذاب جدا خواهند شد.

البته برای نیل به این هدف و در نظر گرفتن شرایط پروسس و ماهیت مقاومت دمایی پلیمر محدودیت اعمال حرارت وجود دارد.

بنابراین حرارت به‌تنهایی برای زدایش بیشتر منومرها کار ساز نخواهد بود، بلکه ترکیب روش‌های دیگر که ذکر شده و اپتیمایز کردن آن‌ها لازم خواهد بود.

کارایی فرار زدا صفر شده و هیچگونه تبخیر منومر نخواهیم داشت و محصول تولیدی off خواهد شد.

البته باید توجه داشت که حتی در شرایط مینیمم لول نیز هرچند سطح تبخیر پلیمر به حداکثری می‌رسد ولی بدون تاثیر دما و شرایط و کیوم نتیجه مطلوب نخواهیم داشت. در واقع ارتفاع ریزش پلیمر از شاور باعث stripping بهتر منومر از پلیمر می‌شود، که البته این فرآیند مربوط به بحث انتقال جرم می‌باشد که امکان مطالعات بیش‌تر را دارد.

- اصلاح و طراحی شاور با Mesh بالا یعنی تعداد سوراخ‌های ریزش زیادتر از حالت کنونی و افزایش سطح تبخیر پلیمر به روش‌های فیزیکی پیشرفته و در نظر گرفتن اپتیمم تولید اثر عالی بر کاهش منومر خواهد داشت.

منابع

- [1] Paricia Leal, G. and Jose, M., 2009, Asua Evolution of the Morphology of HIPs Particles, Polumer50T. 68.76 .
- [2] Wunsch, J.R., 2012, Polystyrene – Synthesis, Production and Applications. iS mithers Rapra Publishing. p. 15. ISBN 978-1-85957-191-0. Retrieved 25.
- [3] Styrene, Immediately Dangerous to Life and Health Concentrations (IDLH). National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), [https://www.google.com/search?client=firefox-d&q=National Institute for Occupational Safety and Health](https://www.google.com/search?client=firefox-d&q=National+Institute+for+Occupational+Safety+and+Health).
- [4] Boffetta, P., 2009, et al., Epidemiologic Studies of Styrene and Cancer: A Review of the Literature Archived, J. Occupational and Environmental Medicine.
- [5] Simon, E., 1839, Ueber den flüssigen Storax (Styraxliquidus) (On liquid storax (Styraxliquidus), Annalen der Chemie, 31 : 265–277. From p. 268: (The volatile oil, for which I suggest the name styrol,...).
- [6] Simon, p., 1839, 268. From p. 268: (For the solid residue, the name "styrol oxide" would fit.)
- [7] Blyth, John., Hofmann, Aug., 2018, On styrole, and some of the products of its decomposition. Memoirs and Proceedings of the Chemical Society of London, 8, 2: 334–358
- [8] James, Denis., Castor, H., William. M., 2007, Styrene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7th ed.), Wiley, p. 1.
- [9] Tatsuaki, Y., Keiichi, S., Tomoki, H., Nobuyoshi, H., 1972, Alkylation on synthetic zeolites: III. Alkylation of toluene with methanol and formaldehyde on alkali cation exchanged zeolites, Journal of Catalysis. 26 , 303–312.
- [10] Emerson, H., Lee., 2006, Iron Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethyl benzene in the Presence of Steam, Catalysis Reviews., 8, 285–305. doi: 10. 1080 /01614947408 071864.
- [11] Khuong, Kelli S., Jones, Walter H., Pryor, William, A., 2005, The Mechanism of the Self-Initiated Thermal Polymerization of Styrene. Theoretical Solution of a Classic Problem, Journal of the American Chemical Society. 127, 1265–1277.
- [12] MSDS Material Safety Data Sheet Styrene (monomer) MSDS. MSDS. Archived. 2003.
- [13] Jacobsen, Neil E., 2007, NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology. U.S.A: Wiley press.

خواهد داشت و حتی پیشنهاد می‌شود دمای مربوط به دای هد را در قسمت پلتایزها در حدود ۲۴۰ درجه در صورت امکان تثبیت شود.

- افزایش هرچه بیش‌تر میزان و کیوم در فرارزدها اثر در کاهش RM دارد، با توجه به اینکه افزایش میزان فشار و کیوم در نهایت تا حد خلع مطلق می‌باشد که البته در عمل این فشار قابل دستیابی نخواهد بود.

ولی اثر اعمال خلاء ابتدا افزایشی می‌باشد ولی در ادامه کاهش منومر سخت‌تر شده و احتمالاً نیاز به زمان زیاد و توقف مذاب در مخازن می‌باشد که در تولید صنعتی مقرون به صرفه نخواهد بود.

می‌شود نتیجه گرفت منومرهایی که در لایه‌های بیرونی مذاب قرار دارند سریع‌تر و راحت‌تر جدا می‌شوند. در هر حال افزایش فشار خلاء برابر با کاهش میزان منومر خواهد بود.

- میزان آب تزریقی در استاتیک میکسر امکان خروج منومر-ها را افزایش داده و در نتیجه کاهش منومر باقی‌مانده را باعث می‌شود.

اثر آب دمین تزریقی در فرار زدا به علت فلش شدن و تبخیر آبی و در نتیجه جابجا کردن منومرها می‌باشد، بخصوص در مقادیر تولید بالا اثر ملموس‌تری نسبت به مقادیر تولید پایین دارد.

بنابراین برای واحدهای با تناژ تولیدی بالا وجود سیستم تزریق آب دمین و استاتیک میکسر ضروری بود و باعث انتخاب فرار زدهای کوچک‌تر و و کیوم پمپ‌های با ظرفیت پایین‌تر شده و هزینه را کاهش خواهد داد.

نمودار نشان می‌دهد افزایش تا حد امکان تزریق آب لازم می‌باشد.

- پایین نگه داشته شدن لول مذاب در فرارزدها بصورت تاثیر در افزایش سطح تبخیر مواد فرار از سطح پلیمر را دارد، به-طوری‌که در صورت پر شدن حداکثری فرار زدا با مذاب مطلقاً

- [14] Holler, F.J., Skoog, D.A., Crouch, S.R., 2007, Principles of instrumental analysis. Belmont: Thomson.
- [15] http://bio1.ir/laboratory_techniques/chromatography/174-chromatography.htm.
- [16] Catalytic reduction of residual styrene monomer in polystyrene.
- [17] <https://www.researchgate.net/publication/229772485>.
- [18] Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., 2012, Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine, 3rd edition, Academic Press.