

پلی وینیل بوتیرال و پلی وینیل فرمال

پلی وینیل بوتیرال (PVB) و پلی وینیل فرمال (PVF) در حال حاضر مهمترین پلی وینیل استال های تجاری هستند. نام پلی وینیل استال به طور کلی برای گروه رزین های مشتق شده از واکنش پلی وینیل الکل با آلدهیدها بدست می آید. اولین پلی وینیل استال تهیه شده در سال 1924 توسط هرمان و هاینل (Herrmann and Haehnel) بدست آمد که پلی وینیل الکل را با بنزآلدهید واکنش داد. روش های تجاری تولید پلی وینیل استال در سالهای بعد توسعه یافت.

شیمی

سینتیک (جنبش شناسی) واکنش تراکمی پلی وینیل الکل و آلدهید در گذشته مورد مطالعه قرار گرفته است. مکانیسم بعدی به طور کلی به این واکنش اعمال شده است:

همانطور که به وضوح نشان داده شد، واکنش کلی توسط واکنش مرحله دوم بین پلی وینیل الکل و آلدهید پروتونه کنترل می شود و مشخص شد که سرعت واکنش با در نظر گرفتن تجمع پلی وینیل الکل و آلدهید و اسیدی بودن محلول باید مرتبه اول باشد.

در حضور اسید رقیق، اسمتس و پتیت فهمیدند که واکنش بسیار پیچیده تر می شود. علاوه بر تجمع کلی الکل گروه هیدروکسیل واکنش نداده، همجوار با گروه توابع استال واکنش بازگشتی، آبکافت استال را سرعت می بخشند، پدیده ای آشنا با آنچه که در بخش 6 برای آبکافت پلی وینیل استات توصیف شد. پلی وینیل الکل های تجاری موجود به شکل آتاکتیک هستند که ترکیبی از ساختارهای ایزوتاکتیک و سیندیوتاکتیک هستند. از لحاظ ساختاری موقعیت های مختلف گروه های هیدروکسیل تاثیرات متفاوتی بر روی استالیزاسیون دارند. شیباتانی (Shibatani) فهمید که سرعت فرمالیزاسیون (رسمی سازی) برای تشکیل cis-formal در قسمت ایزوتاکتیک PVAL چهار برابر بزرگتر از تشکیل trans-formal در قسمت سیندیوتاکتیک است و اینکه حرکت حلقه های فرمال از بخش های سیندیوتاکتیک زمانی رخ می دهد که واکنش مجاز باشد برای دوره طولانی از زمان اتفاق بیافتد. واکنش PVAL با آلدهید نه تنها در گروه های هیدروکسیل بین مولکولی، بلکه در واحدهای بین مولکولی نیز اتفاق می افتد. ماتسوزاوا کشف کرد که ارتباط متقابل

یا واکنش بین مولکولی در روش ته نشینی (برای مثال واکنش در یک فاز ناهمگون در بخش بعدی توضیح داده خواهد شد.) با فرمالیزاسیون از محلول آبی PVAL شروع می شود. نتایج مشابهی در مورد پلی وینیل بوتیرال گزارش شده است. ویسکوسیته (چسبناکی) ذاتی PVB به شدت با درجه بیتیرالیزاسیون وقتی از روش ته نشینی استفاده می شود، افزایش می یابد. با این حال وقتی روش انحلال بکار گرفته می شود، ویسکوسیته ذاتی به طور خاص ثابت باقی می ماند. اوگاساوارا در مطالعات خود بر روی فرمول بندی ناهمگون نشان داد که واکنش متقابل در PVAL سیندیوتاکتیسیته غنی شده نسبت به PVAL آتاکتیک بسیار آسانتر رخ می دهد و سرعت واکنش متقابل با افزایش تجمع فرمالدهید تحت تجمع اسید ثابت افزایش می یابد. حضور فرمالدهید پلیمری که در نتیجه تجمع زیاد فرمالدهید است، و درجه تورم لایه نازک PVAL در طول فرمالیزاسیون دو عامل مهم در واکنش متقابل مورد نظر توسط اوگاساوارا می باشد.

مرور فرایندها

فرایند استالیزاسیون (Acetalization Processes)

بهره برداری تجاری تا حد زیادی پلی وینیل بوتیرال و پلی وینیل فرمال و به مقدار کمتر پلی وینیل استال ها صورت گرفته است. لیست های انتخابی از اختراعات برای تهیه پلی وینیل بوتیرال و پلی وینیل فرمال به ترتیب در جدول 7.1 و 7.2 خلاصه شده است. اسیدهای معدنی به خصوص اسید سولفوریک و هیدروکلریک اسید در بیشتر اختراعات به ثبت رسیده است. علاوه بر آن متیل سولفونیک اسید که با جذب SO_2 در محلول آبی فرمالدهید و ترکیب های سولفوریک اسید و پاراتولوئن سولفونیک اسید نیز در مثال های اختراعی بکار برده شده است. دریک اختراع منسوب به سکیسوئی کمیکال، یک تبادل رزین یون نوع H به طوری استفاده شد که محلول PVB تولید شده نیاز به هیچ گونه خنثی سازی تند ندارد. بنابراین شستشوی بعدی رزین PVB لازم نیست. با این وجود فرایند تنها PVB بوتیرالیز شده جزئی با درجه پایین بوتیرالیزاسیون 20-30% مول تولید می کند. فرایندها خلاصه شده در جدول 7.1 و 7.2 را می توان به یک فرایند تک مرحله ای شامل آبکافت PVAc و استالیزاسیون PVAL همزمان (اغلب در مراحل متوالی بدون جداسازی متوسط PVAL) و فرایند دو مرحله ای شامل الکلیسیز (Alcoholysis) کردن PVAc همچون مرحله اول و چگالش PVAL با آلدئید مانند مرحله دوم طبقه بندی کرد. تهیه تک مرحله ای PVB از PVF برای بیشتر بخش ها به عنوان

فرایند حلال در حلال های آلی نظیر استیک اسید، متانول، متیل استات و اتیل استات انجام می شود. همچنین فرایند می تواند در سیستم های پاشندگی عملی گردد، که قادر به کنترل محتوای جامدات بالا در ترکیب واکنش می کند. در فرایندهای دومی مرحله ای PVAL به شکل محلول یا معلق با آلدئید در حضور یک کاتالیزور اسیدی واکنش می دهد و عمل می کند. نمونه هایی از حلال های آلی استفاده شده متانول (یا ترکیب آب-متانول)، ایزوپروپانول و تولوئن هستند.

فرایند کاری (اشاره به مجموعه ای از کارها برای مجزا کردن و خالص سازی محصول در یک واکنش شیمیایی)

فرایندهای Work-up

در فرایندهایی که از روش محلول یا روش واکنش غیرهمگن استفاده می شود، PVB یا PVF نهایی عموماً با افزودن آب یا یک محلول آبی رقیق از حلال آلی استفاده شده در فرایند رسوب می شود. در ثبت اختراع Unitika، نمک های الکلی حلال مانند سدیم استات و کلسیم کلرید برای رسوب PVB استفاده می شود. نمک در 0.1-3 قسمت از هر یک قسمت PVB اضافه می شود. خالص سازی PVB یک روال مهم در فرایند PVB به خصوص برای محصولات استفاده شده به عنوان شیشه ایمنی چندلایه ای می باشد. فرایندهایی برای خالص سازی و پایداری رزین PVB توسط دوپونت و مونسانتو در پلی وینیل بوتیرال ثبت اختراع مونسانتو، ثبت شده است (در حلال های آلی مانند متانول، اتانول و استیک اسید با یک قلیا یا نمک قلیایی خنثی می شود. محلول رزین رامی توان بعد یا قبل از حذف چرک یا دیگر مواد خارجی صاف کرد. سپس رزین با رقیق کردن محلول با یک غیرحلال، عموماً آب ته نشین می شود (رسوب می کند). PVB رسوب کرده مجدداً در محلول رقیق الکل شامل نمک قلیایی در حدود 0.2% وزن مقدار معلق می شود. مخلوط برای چندین ساعت در دمای $(176^{\circ}F (80^{\circ}C))$ حرارت می بیند و سپس برای از بین بردن قلیا یا هرگونه نمک آزاد شسته می شود. بعد از شستشو رزین رفتار پایداری نهایی در 10 wt% محلول متانول در حدود 450 قسمت از محلول، شامل حدوداً 0.1 قسمت KOH در هر 100 قسمت از رزین را دریافت می کند. سپس رزین تفکیک (سانتریفیوژ) شده و در دمای $122 - 176^{\circ}F (50 - 80^{\circ}C)$ خشک می شود. در ثبت اختراع دوپونت، رزین پلی وینیل استال خام وقتی از آلی متوسط رسوب می شود، در یک ترکیب مایع ایستا از مخلوط آب و حلال قابل حل در آب برای رزین قرار داده می شود. مواد

آلکالین مانند فلز قلیایی و آمین نوع سوم (برای مثال آمین تربتانول، آمین دی اتیل سیکلوهگزیل و آمین دی متیل سیکلوهگزیل) به مقداری اضافه می شوند تا PH ماده سکون را در 9-10 نگه دارند.

آمونیم هیدروکسید به دلیل فرار بودن آن و تاثیر آن بر روی رنگ رزین مطلوب نیست. هیدروکسیدهای فلزی قلیایی حاکی نیز به دلیل ساختار نامحلول خود مطلوب نیستند. نمک ها با سولفوریک اسید عموماً در رزین خام به عنوان کاتالیزور برای واکنش تراکم حضور دارند. رفتار مایع سکون در دمای $122^{\circ}F (50^{\circ}C)$ برای 1.2-1 تا 2 ساعت برای صاف کردن آلدئید باقیمانده و نمک های شکل گرفته شده توسط خنثی سازی، تحت بررسی قرار می گیرد. بعد از درمان سکون، مایع ساکن خشک می شود و رزین با استفاده از ترکیب های ضعیف کننده حلال با آب شستشو می شود و سرانجام از آب استفاده می شود تا زمانی که درصد متانول در مایع شستشو به کمتر از 5% وزنی کاهش پیدا کند. آنگاه رزین صاف می شود و در دمای کمتر از $167^{\circ}F (75^{\circ}C)$ خشک می شود. استفاده از اوره در آخرین شستشو توسط ثبت اختراع دو پونت به عنوان یک معرف پیوند آلدئیدی که با آلدئید در ساختار ترکیبی که با آب صاف شده است یا به عنوان یک ناخالصی بی ضرر در رزین باقی مانده است، ادعا شده است. مقدار کمی از مواد قلیایی، عموماً هیدروکسید فلز قلیایی، ترجیحاً در آخرین شستشو جهت انجام تیتراقلیایی خاص بر روی رزین PVB نهایی افزوده می شوند. شیشه های ایمنی چندلایه ساخته شده از این محصول مقاومت ضربه ای را بهبود می بخشد.

توصیف فرایند

شکل 7.1 فرایندی برای تولید پلی وینیل بوتیرال در ظرفیت سالانه 25 میلیون پوند نشان می دهد. در این فرایند، وینیل استات در محلول متانول پلی وینیل استات پلیمریزه می شود و سپس به پلی وینیل الکل با کاتالیزور تند در محلول متانول به دنبال واکنش تراکم با بوتیرالدهید در حضور سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزور آبکافت می شود. شرایط بسپارش وینیل استات و آبکافت پلی وینیل استات همچون شرایط توضیح داده شده در بخش 6 می باشد. شرایط برای واکنش تراکم پلی وینیل الکل از آنچه که در ثبت اختراع منتسب به واکر کمی (Wacker Chemi)، سلانس و یونیتیکا چنین لیست شده است:

تولید کلی وینیل استات برای هر پوند محصول PVB، 1.4 پوند فرض شده است. فرایند شامل 5 بخش است (100) ذخیره مواد خام و خالص سازی، (200) بسپارش، آبکافت و تراکم (چگالش)، (300) شستشو و خشک کنندگی محصول، (400) کنترل حجم و (500) ریزایی حلال ها و مواد فرعی. لیستی از اصلی ترین تجهیزات و خلاصه ای از استفاده از آنها در جدول 7.3 داده شده است. جریان گردشی در جدول 7.4 نشان داده شده است. در جدول 7.5 خلاصه ای از جریان های ائتلافی لیست شده است.

ذخیره سازی و خالص سازی مواد خام

عملکرد این بخش در اصل همان فرایند پلی وینیل الکل توصیف شده در بخش 6 می باشد. وینیل استات خالص شده از ستون بازدارنده رنگزایی، C-101، در مخزن روزانه نگه داری می شود، T-101، و آماده برای شارژ کردن با محلول اولیه از محلول اولیه مخزن تغذیه، V-103، به واکنش بسپارش است. علاوه بر آن جریان های بوتیرالدهید، اتیل استات و متانول در بخش های مناسبی از فرایند شارژ می شوند.

بسپارش، آبکافت و چگالش

واکنش های بسپارش و آبکافت به شیوه یکسانی همانند فرایند PVAL انجام می شود. با این وجود پلی وینیل الکل خنثی شده دوغاب از مخزن موج، V-208، برای نیم ساعت در داخل یک سانتریفیوژ، S-201، باردار می شود که PVAL از مایع مادر جدا می شود و با متانول بازیافت شده از مخزن موج متانول، T-503، شستشو می شود. این عملکرد هر سه ساعت انجام می شود و مقادیر هر سه بار این جریان در جدول 7.4 نشان داده شده است. سپس PVAL حلال جدا شده در داخل یک راکتور تراکم، R-204A یا R-204B، همراه با متانول، بوتیرالدهید و سولفوریک اسید در محلول متانول باردار می شود. سپس واکنش ترکیب برای یک ساعت قبل از اینکه متانول باقیمانده باردار شود، بازروانی می شود. واکنش برای 4 ساعت دیگر با واکنش دمایی کنترل شده در $140^{\circ}F (60^{\circ}C)$ توسط چگالنده بازروانی و ژاکت خنک کننده تداوم می یابد.

شستشو و خشک کردن محصولات

در انتهای دسته، محلول متانول پلی وینیل بوتیرال، از طریق صافی فشاری جهت از بین بردن هرگونه آلاینده های جامد تخلیه می شود. سپس محلول PVB صاف شده به داخل یک رسوب دهنده تزریق می شود، V-301، که محلول با یک محلول تند (سوزش آور) از مخزن خنثی می شود، V-304، و برای نیم ساعت متلاطم می شود. سپس آب به رسوب PVB از طریق محلول متانول رقیق شده اضافه می شود. رسوب در دمای $100^{\circ}F (38^{\circ}C)$ برای یک ساعت با تلاطم کافی جهت تولید ذرات یکنواخت رزین PVB هدایت می شود (انجام میشود). آنگاه دوغاب PVB به داخل دو شستشودهنده از چهار شستشودهنده، V-302A و V-302B، برای نیم ساعت منتقل می شود (V-302C برای دسته جایگزین است). شستشودهنده ها دوجداره هستند و به آشوبگرهایی که از بالا وارد شده است و صفحات فیلترکننده که در نزدیکی پایین ظروف متناسب شده است، مجهز شده است. قسمتی از محلول متانول از طریق صفحه فیلترکننده تا زمانی که محتوای جامد دوغاب باقی مانده به 15wt% برسد، تخلیه می شود. سپس آب به دوغاب PVB جهت رقیق کردن محتوای جامد از 15 wt% به 5 wt% اضافه می شود. اگر نیاز به نگهداری Ph در یک مقدار ثابت بین 9 و 10 باشد، محلول تند معرفی می شود. دوغاب PVB در دمای $122^{\circ}F (50^{\circ}C)$ برای سه ساعت جهت صاف کردن آلدهیدو نمک ته نشین شده از طریق خنثی سازی نگه داری می شود. مایع داخل دوغاب PVB برای دومین بار تخلیه می شود تا مجدداً به دوغاب جامد 15 wt% در شستشودهنده برسد. سپس رزین PVB مجدداً شستشو و خشک می شود، مقدار آب یکسانی برای هر شستشو و نگهداری ph در 8-9 استفاده می شود. جریان های سه تخلیه اول، شامل متانول رقیق شده، به مخزن موج متانول رقیق شده منتقل می شود، T-301، که تقریباً 45% از آخرین تخلیه به مخزن آب زهکشی شده فرستاده شده است، T-501، تا آب لازم برای آبکافت استر در هیدرولیز کننده رافراهم کند C-502. آب تخلیه شده باقیمانده برای درمان اتلافی تخلیه می شود. دوغاب PVB در شستشودهنده ها با آب تا 10 wt% محتوی جامد، رقیق می شود. محلول تند به مقدار 0.1 قسمت در هر 100 قسمت PVB افزوده می شود. دوغاب PVB حاصل به داخل مخزن موج دوغاب PVB تخلیه می شود (T-303). زمان کلی چرخه برای خنثی سازی و رسوب در مجموع 1.2-2 ساعت می باشد در حالی که این زمان برای شستشو 6 ساعت می باشد. دوغاب PVB از مخزن موج، T-303، به طور پیوسته به داخل محصول

سانتریفیوژ تزریق می شود که رزین از مایع مادر و آب شستشو جداسازی شده است. آنگاه رزین مرطوب PVB با هوای خشک کننده دردمای 180F(82C) در خشک کن دوار، PAC-301، خشک می شود.

کنترل حجم

PVB خشک شده از خشک کن دوار در کلکتور (جمع کننده) محصول گردآوری می شود. سپس رزین از طریق هوای فشرده به انبارهای ذخیره PAC-402 to 404 بعد از گذشتن از صفحه نمایش محصول، PAC-401، منتقل می شود. حجم تولید 15 روز توسط این انبارهای ذخیره فراهم می شود. محصول PVB از انبارهای ذخیره به داخل ماشین ها یا کامیون های ریلی برای انتقال جهت فروش بارگیری می شود.

حلال و بازیابی محصول فرعی

جریان حاصل از مخزن ذخیره حلال خام شامل متانول، متیل استات، مقداری سدیم استات و آب می باشد. بازیابی متانول، آبکافت متیل استات به متانول و استیک اسید و تبدیل سدیم استات به استیک اسید و سدیم سولفات به طور خاص همانند آنچه که در بخش 6 برای فرایند PVAL توصیف شد می باشد.

بررسی فرایند

متانول در حضور فرایند بسپارش، آبکافت و واکنش تراکمی استفاده می شود. این کار با فرایند PVB شاپینیگان توصیف شده در متن که اتانول به عنوان حلال استفاده می شد، متفاوت است. در نتیجه الکلی کردن (Alcoholysis)، متانول استفاده شده در حضور فرایند، به متیل استات تبدیل می شود و سپس با آبکافت استر به متانول و استیک اسید تبدیل می شود. تبدیل متیل استات به متانول و استیک اسید بسیار مهم است چون 1- متیل استات یک ایزوتوپ با متانول در متیل استات 81.3 wt% تشکیل می دهد که از خالص سازی بیشتر با تقطیر معمولی جلوگیری می کند و 2- متیل استات همچون استیک اسید ارزش تجاری ندارد. در مورد اتانول استفاده شده به عنوان حلال برای الکلی کردن PVAL، اتیل استات که محصول الکلی کردن است، ارزش تجاری تقریباً برابر یا حتی بیشتر از ارزش تجاری استیک اسید دارد. به نظر می رسد که تبدیل بیشتر اتیل استات ب استیک اسید ضروری نیست. بنابراین عملکرد آبکافت استر را می توان حذف کرد. با این وجود خالص سازی اتیل استات از مایع مادر الکلی شده که شامل اتیل استات، اتانول، سدیم استات

و آب می باشد، به خاطر وجود ایزوتوپ ها در بین اجزای آن مشکل است. سیستم تقطیر استخراجی مشابه سیستم استفاده شده در بخش 500 (بازیابی محصول فرعی و حلال) ممکن است برای بازیابی اتیل استات ضروری باشد. علاوه بر آن متانول برای استفاده شدن به عنوان یک حلال برای این فرایند بسیار گران است. بازیابی متانول در دوستون جداگانه تقطیر انجام می شود: یکی برای مایع مادر دوغاب PVAL و دیگری برای متانول خام رقیق شده از رسوب PVB و عملکرد شستشو. این کاربرد برای جلوگیری از وارد شدن بوتیرالدهید ته نشین شده به داخل متانول استفاده شده برای بسپارش وینیل استال است. همانطور که در بخش 6 توصیف شد، حضور آلدئید می تواند باعث بسپارش با درجه پایین شود.

برآورد هزینه ها

هزینه های مرکزی (سرمایه)

جدول 7.6 هزینه های مرکزی (سرمایه) برای صفحه رزین پلی وینیل بوتیرال با صفحه گردشی نشان داده در شکل 7.1 صفحه رزین، با ظرفیت تولید سالانه 25 میلیون پوند را خلاصه کرده است که نیازمند هزینه کلی ثابت 21 میلیون است که از 21 میلیون دلار تقریباً 71% هزینه تجهیزات باتری محدودکننده است. هزینه های خدمات رفاهی و سرمایه گذاری مخزن سازی به مقدار 16% سرمایه ثابت کل به اضافه وام ساخت و ساز، هزینه راه اندازی و هزینه کارگرها که در مجموع سرمایه کل لازم تقریباً به 27.2 میلیون دلار می رسد. همان طور که در فرایند PVAL در بخش 6 توضیح داده شد، هزینه تجهیزات برای بازیابی حلال و محصولات فرعی در فرایند بیشترین هزینه ها هستند و 4.08 میلیون دلار برآورد شده اند. امکانات برای بسپارش، الکلیزه کردن و واکنش تراکم و برای شستشوی محصول و خشک کردن نیز بالا هستند و به ترتیب 5.10 میلیون دلار و 4.65 میلیون دلار برآورد شده اند. هزینه های سرمایه گذاری بدون در نظر گرفتن سرمایه گذاری برای زمین، امکانات برای درمان اتلافی، پناهگاه برای تجهیزات بسپارش و ساختمان برای محصولات کاری و امکانات بارگیری تخمین زده شده اند. شکل 7.2 تاثیر ظرفیت کارخانه را بر روی سرمایه کلی ثابت نشان داده است. در این شکل منحنی نشان داده است که سرمایه کلی ثابت برای 100 میلیون کارخانه PVB 1 lb/yr تقریباً 57.4 میلیون دلار خواهد بود که 18.1 میلیون دلار بیشتر از آنچه که در جدول 6.8 برای کارخانه PVAL

نشان داده است، می باشد. بیشترین هزینه برای کارخانه PVB را می توان چنین نسبت داد که 1: تجهیزات اضافی لازم برای واکنش تراکم و 2: عملکردهای رسوب و شستشو محصول.

هزینه های تولید

آیتم های جدول 7.7 برآورد هزینه های تولید برای فرایند PVB می باشد. هزینه کلی محصول، که شامل مستمیری حمل و نقل و هزینه بسته بندی نمی باشد، در حدود 81.5¢/lb محاسبه شده است که از این مقدار 38% هزینه VAM و بیش از 12% هزینه بوتیرالدهید است. اعتبار برای محصول فرعی و استیک اسید ممکن است هزینه تولید را کاهش می دهد. فرض کنید که اعتبار استیک اسید در حدود 15¢/lb باشد، در نتیجه هزینه کلی محصول در حدود 67.6¢/lb برآورد می شود. بیشترین اثر قابل توجه از قیمت VAM در شکل 7.3 به نمایش درآمده است. همچنین هزینه های مؤثر تولید، ظرفیت کارخانه و سطح عملکرد هستند. این امر در شکل 7.4 و شکل 7.5 نشان داده شده است که بیانگر تاثیر اعتبار استیک اسید بر روی هزینه تولید به علاوه سرمایه اصلی کل می باشد. قیمت فروش PVB نیز بعد از اعتبار محصول فرعی 15¢ برای هر پوند از استیک اسید، با روال معمول برآورد می شود. بسته به فروش خطی ساخته شده از 50% در پنج سال و 10% (بعد از مالیات) بازگشت سرمایه ثابت کلی، قیمت متوسط 84¢/lb لازم است. این قیمت می تواند به 77¢/lb کاهش یابد اگر ظرفیت تولید از آغاز تامین شود.