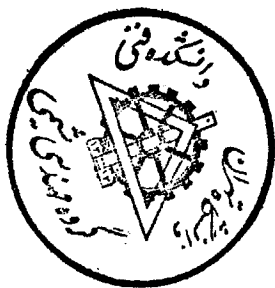


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



۲۷۴۵۴

بسمه تعالی

دانشگاه تهران

دانشکده فنی

آکیلاسیون اوره فرمالدهید

« پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی »

توسط: محمدرضا گودرزی پروری

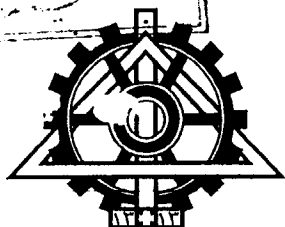
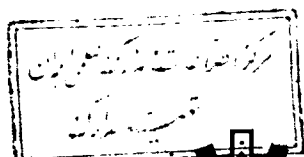
استاد راهنما: دکتر حمیدی

14245

تیر ماه ۱۳۷۸

۲۷۴۵۴

۱۳۷۸ / ۸ / ۱۵



دانشگاه تهران
دانشکده فنی



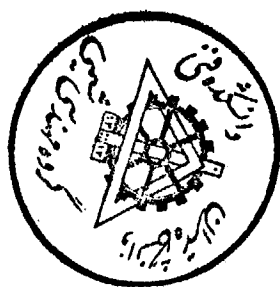
پایان نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

«مهندسی شیمی»

موضوع:

آلکیلاسیون اوره فرمالدهید



استاد راهنما

جناب آقای دکتر علی اصغر حمیدی

توسط



محمد رضا گودرزی پروری

تابستان ۱۳۷۸

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر حمیدی جهت
راهنماییهای ارزشمندشان سپاسگزارم و از زحمات
ایشان قدردانی می نمایم.

همچنین از جناب آقای مهندس احمدی جهت
همکاری بیدریغشان در آزمایشگاه نفت تشکر می
کنم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۷	فصل دوم: رزین‌های آمینو
۸	۲-۱: مقدمه
۸	۲-۲: رزین آمینو و انواع آن
۱۷	۲-۳: نتیجه‌گیری
۱۸	فصل سوم: رزین اوره فرمالدهید (UF)
۱۹	۳-۱: مقدمه
۱۹	۳-۲: کلیات
۲۰	۳-۳: واکنش شیمیایی
۲۰	۳-۳-۱: تشکیل هیدروکسی متیل اوره
۲۴	۳-۳-۲: واکنش هیدروکسی متیل اوره
۲۷	۳-۳-۳: واکنش کراس لینک شدن
۲۸	۳-۴: واکنش کانیزارو
۲۹	۳-۵: واکنش اوره با سایر آلدهیدها
۳۲	۳-۶: کاربردهای رزین اوره فرمالدهید
۳۲	۳-۶-۱: پوشش‌های محافظ و تزئینی
۳۲	۳-۶-۲: چسب‌ها
۳۳	۳-۶-۳: ترکیبات قالبی
۳۴	۳-۶-۴: رزین نساجی
۳۵	۳-۷: نتیجه‌گیری

فهرست

صفحه	عنوان
۳۶	فصل چهارم: رزین اوره فرمالدهید آلکیله شده
۳۷	۴-۱: مقدمه
۳۷	۴-۲: کلیات
۴۲	۴-۳: واکنش‌های شیمیایی
۴۹	۴-۳-۱: ساز و کار اتری شدن
۵۱	۴-۴: حلالیت و امتزاج‌پذیری
۵۳	۴-۵: مقایسه نوع و نقش بوتانل
۵۴	۴-۶: تلورانس حلال
۵۶	۴-۷: متغیرهای ترکیب
۵۷	۴-۸: کاربرد رزین‌های اوره فرمالدهید آلکیله شده در مصارف پوششی
۵۷	۴-۸-۱: نوع و محل مصرف
۶۱	۴-۸-۲: پخت و عمل‌آوری
۶۷	۴-۹: نتیجه‌گیری
۶۹	فصل پنجم: آزمون‌های شناسایی و کیفیت
۷۰	۵-۱: مقدمه
۷۰	۵-۲: حلالیت
۷۰	۵-۳: عمل‌آوری و پخت
۷۱	۵-۴: شفافیت
۷۱	۵-۵: درصد جامد
۷۲	۵-۶: عدد اسیدی
۷۵	۵-۷: تلورانس حلال
۷۶	۵-۸: دانسیته

فهرست

صفحه	عنوان
۷۹	۵-۹: ویسکوزیته
۸۰	۵-۱۰: نتیجه گیری
۸۲	فصل ششم: تولید صنعتی
۸۳	۶-۱: مقدمه
۸۳	۶-۲: شرح فرایند
۸۷	۶-۳: شرح راکتور و تجهیزات جانبی آن
۹۱	۶-۳-۱: دکاتور خودکار
۹۳	۶-۳-۲: نوع همزن
۹۶	۶-۴: اثرات زیست محیطی
۹۷	۶-۵: نتیجه گیری
۹۸	فصل هفتم: مطالعات آزمایشگاهی
۹۹	۷-۱: مقدمه
۱۰۰	۷-۲: مواد اولیه
۱۰۶	۷-۳: تجهیزات و وسایل بکار رفته
۱۰۶	۷-۴: تهیه منو متیلول اوره
۱۰۷	۷-۵: تهیه دی متیلول اوره
۱۰۸	۷-۶: تولید رزین اوره فرمالدهید به روش آزمایشگاهی
۱۰۸	۷-۷: تعیین میزان فرمالدهید در محلول فرمالین
۱۰۹	۷-۸: تولید رزین اوره فرمالدهید آلکیله شده
۱۱۰	۷-۸-۱: روش تولید با ماده اولیه فرمالین
۱۱۶	۷-۸-۲: روش تولید با ماده اولیه پارافرمالدهید

فهرست

صفحه	عنوان
۱۱۸	۷-۹: توضیحات تکمیلی
۱۲۱	۷-۱۰: مشکلات و معضلات
۱۲۴	۷-۱۱: کاربرد آزمون‌های شناسایی و کیفیت
۱۲۵	۷-۱۲: نتیجه‌گیری
۱۳۰	فصل هشتم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

چکیده

وقتی اوره با فرمالدهید تحت شرایط بازی حرارت داده می‌شود، منو یا دی متیلول اوره تشکیل می‌گردد. در این صورت ابتدا یک شربت محلول در آب تولید می‌شود و در صورت تداوم حرارت یک رزین محلول در آب و سپس یک رزین سخت و شفاف بدست می‌آید.

اما در صنایع رنگ و پوشش‌های سطحی نیاز به رزینی است که در حلال‌های آلی، حل گردد. اگر رزین اوره در حضور یک الکل نظیر بوتانل یا متانل تولید شود، گروه‌های قطبی متیلول به گروه‌های غیرقطبی آلکوکسی متیل تبدیل می‌شود و رزین در حلال‌های غیرقطبی انحلال‌پذیر می‌گردد. اتریفیکاسیون علاوه بر اینکه باعث پایداری حلال در حلال غیرقطبی و آلی می‌شود، باعث امتزاج‌پذیری یا سازگاری رزین اوره در رزین‌های اکریلیک ترموست، اپوکسی و بویژه رزین‌های آلکیدی می‌گردد.

روش تولید رزین اوره اتری شده یا آلکیله شده بدین صورت است که اوره و محلول فرمالدهید (فرمالین) بداخل یک راکتور استیل بسته همزن‌دار ریخته می‌شود. این راکتور دارای تجهیزات رفلکس و جداکننده آب و الکل می‌باشد. PH مخلوط ابتدا به ۸ رسانده می‌شود و بعد از یک زمان کوتاه الکل به مقدار اضافی وارد راکتور می‌شود. الکل و آب تقطیر می‌گردد و وارد جداکننده می‌شود و در جداکننده تبدیل به دو فاز می‌گردد. فاز آلی به راکتور برگردانده می‌شود و فاز آبی از محیط واکنش دور می‌شود. این فرآیند شبیه تقطیر آزنوتروپی می‌باشد. زمانیکه PH با یک اسید به حدود ۵ رسانده می‌شود عمل اتریفیکاسیون اتفاق می‌افتد. رزین بدست آمده رزینی بی‌رنگ و ویسکوز است که در الکل‌ها و برخی هیدروکربن‌های آروماتیک، الیفاتیک و نفتنی حل می‌شود و در برخی از هیدروکربن‌ها انحلال‌پذیری محدودی دارد.

عوامل موثر بر واکنش عبارتند از: PH، دمای واکنش، زمان واکنش و میزان و نوع الکل. با افزایش میزان الکل و طول زنجیر آن ویسکوزیته رزین کاهش می‌یابد ولیکن انحلال‌پذیری آن در هیدروکربن‌ها و زمان پخت افزایش می‌یابد.

زمانیکه رزین اوره پخت می‌گردد؛ یک فیلم سخت، شفاف و شکننده تشکیل می‌شود که با ممزوج شدن رزین اوره با برخی از رزین‌ها و برخی از پلاستی‌سایزرها، انعطاف‌پذیری فیلم حاصل افزایش می‌یابد.

فصل اول

مقدمه

مقدمه

رزین‌های آمینو از جمله اوره از سال ۱۹۳۰ بمنظور بکار بردن آنها در مصارف پوششی وارد بازار شد [۱] و اکنون تقریباً ۲۵٪ از رزین‌های آمینو در پوشش سطوح برای مقاصد تزئینی و محافظتی مصرف می‌شوند. در مصارف پوششی امتیاز عمده رزین‌های اوره‌ای (UF)، قیمت آن است بطوریکه رزین اوره‌ای (UF) در میان همه رزین‌های خانواده آمینو که در پوشش سطوح کاربرد دارند ارزانترین است و حتی قیمت سیستم‌های بایندر را می‌توان با افزایش رزین اوره از ۵ تا ۵۰ درصد کاهش داد. اما در مقایسه با رزین ملامینی سختی و دوام کمتری از خود نشان می‌دهد به همین دلیل گاهی بکاربردن مخلوط دو رزین اوره و ملامین برای دستیابی به شرایط بهینه از نظر قیمت و دوام مناسب به نظر می‌رسد.

شاید اساسی‌ترین ضعف این رزین‌ها مشکلات زیست محیطی بدلیل وجود ترکیبات آلی فرار - که به (VOC) معروفند - و فرمالدهید آزاد سمی باشد. به همین دلیل در برخی از موارد که این رزین را بکار می‌بردند مواد دیگری جایگزین شد. مثلاً زمانی در پوشش داخلی قوطی‌های کنسرو از این ماده استفاده می‌شد یا در رویه داخلی سرپوش‌های نوشیدنی‌ها و آب‌میوه‌ها این مواد بکار می‌رفتند که بتدریج از سال ۱۹۹۳، اپوکسی‌های دی‌اتیل‌آمینوهای سخت شده جایگزین آن شد.

رزین‌های اوره‌ای نسبت به ملامینی با گروه‌های هیدروکسیل سریعتر واکنش

می دهند لیکن یا گروههای کربوکسیل نمی توانند واکنش کنند و در نتیجه واکنش خود تراکمی (Self-Condensation) اتفاق می افتد.

رزین های پوششی اوره اساساً در صنایع لعاب های پخت شده و آسترها کاربرد دارند. در مورد آسترها؛ رزین اوره ترجیحاً با اپوکسی استرها و رزین های آلکیدی ممزوج شده و تشکیل پیوندهای عرضی- شبکه ای (Cross-Link) می دهد و این امتزاج؛ خواص خوب و چسبندگی بهتری نسبت به رزین ملامین بر روی سطوح ایجاد می کند.

رزین اوره اساساً کندتر از رزین ملامینی پخت می گردد، لیکن پخت آن در حضور کاتالیزورهای ساده، در دسترس و ارزان در دمای اطاق نیز امکان پذیر است. با وجود جایگزینی برخی از لاتکس ها بجای اوره در سال های اخیر، همچنان از آن برای پوشش چوب های پرداخت کاری شده در صنعت استفاده می شود. همینطور رزین های آلکید- اوره (آمینو) در گستره وسیعی از پوشش های روپین و زیرین پانل داخلی ساختمان ها کاربرد دارند.

تقریباً همه کلینت های آشپزخانه در ایالات متحده از ترکیب رزینی اوره-آلکید می باشند و کلینت آشپزخانه ۲۵٪ از کل اثاثیه ای که با رزین های مختلف پوشش می شوند را دربر می گیرد. بقیه موارد (بجز کابینت ها) بالاک های نیترو سلولز پوشش می شوند. قیمت کم و عدم خراشیده شدن و مقاومت شیمیایی اوره-آلکید سبب شده است در کاربردهای فوق و همینطور در روکش دادن اسباب و اثاثیه ارزان با

لاک‌های نیترو سلولز رقابت کند. به علاوه سیستم‌های اوره-آلکید اصلاح شده با وینیل به عنوان رنگهای سیلر بر روی چوب و همینطور کابینت بکار می‌روند و اینها حدوداً ۱۰٪ از کل روکش‌ها و رنگهای سیلر هستند.

برای سال ۲۰۰۱ مصرف سالانه رزین اوره‌ای در آفریقا؛ ۱۰۳ هزار تن، در آسیا؛ ۱۸۱۶ هزار تن، در اروپا؛ ۳۳۵۷ هزار تن، خاورمیانه؛ ۹۸ هزار تن، آمریکای شمالی ۱۱۷۸ هزار تن، اقیانوسیه؛ ۱۵۵ هزار تن، آمریکای مرکزی و جنوبی ۲۹۵ هزار تن و کل جهان ۷۱۰۳ هزار تن تخمین زده شده است.

همین برآورد برای ایران نشان می‌دهد که ظرفیت تولید آن ۲۹ هزار تن، میزان تولید؛ ۲۵ هزار تن، واردات؛ ۱۷ هزار تن، صادرات صفر و مصرف؛ ۴۲ هزار تن برای سال ۲۰۰۱ می‌باشد [۲].

با توضیحات فوق اهمیت و ارزش این ماده (UF) بیشتر نمایان می‌گردد. البته کاربردهای این ماده در پوشش‌ها خلاصه نمی‌شود؛ بلکه گستره وسیعی را در بر می‌گیرند که در فصل سوم نیز بدان اشاره شده است ولیکن تأکید اصلی در مطالعاتی که پیشروست بر روی آن دسته از رزین‌های اوره‌ای است که در سیستم الکی (نه آبی) تولید می‌شوند و هدف تولید رزینی است که دارای گروه‌های عاملی غیرقطبی باشد و بتواند در هیدروکربنها حل شود و با رزین‌هایی که خاصیت انعطاف‌دهی دارند براحتی ممزوج و ترکیب گردد و بکار پوشش‌ها (Coatings) بیاید و در میان الکل‌ها، الکل‌هایی برگزیده شد که خواص بهینه‌ای را ارائه می‌دهند و مشکلات

عملی و اجرایی کمتری دارند. شایان ذکر است از پرداختن در مورد رزین اوره نوع دیگر نیز صرفنظر نشده است لیکن هدف و مقصد اصلی نیست.

آنچه در پی می آید مطالبی است برای رسیدن به هدف فوق و این مطالب در ۸ فصل تنظیم گردیده است. پس از مقدماتی که پیش رو می باشد در فصل دوم کلیاتی از رزین های آمینو از قبیل؛ گلابوکسال، تری آزون، اورون و و تعریف رزین آمینو که اوره فرمالدهید از اعضای آن خانواده است ارائه شده است.

در فصل سوم اوره فرمالدهید بصورت کلی مورد بحث و بررسی قرار گرفته و مواردی از قبیل شرایط واکنش، مسئله کراس لینک شدن واکنش های شیمیایی، واکنش های مزاحم و کاربردها و مصارف صنعتی و خانگی آن بصورت اجمالی و گذرا شرح داده شده است.

در فصل چهارم مسئله جزئی تر بررسی شده است و بصورت خاص رزین «اوره فرمالدهید آلکیل شده» مورد تفحص قرار گرفته است. در این فصل پس از ارائه کلیاتی نخست واکنش های شیمیایی آلکیلاسیون و پلیمریزاسیون بیان شده است و زان پس به برخی از خواص آن نظیر حلالیت و امتزاج پذیری پرداخته شده و کاربردها و مصارف آن در صنایع مختلف شرح داده شده و در پایان مسئله پخت و عمل آوری (Curing) در ترکیب و بدون ترکیب با رزین های انعطاف بخش از قبیل اپوکسی، آلکیدی یا اکریلیک و همچنین واکنش های هنگام پخت آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل پنجم به آزمون‌های مربوط به شناسایی یا کیفیت این ترکیب اختصاص یافته است. آزمون‌هایی از قبیل؛ درصد جامد، حلالیت، عدد اسیدی و ... که البته برای رزین‌های دیگر گروه آمینو نیز مسکن است کاربرد داشته باشند.

در فصل ششم تولید صنعتی این ماده ارائه شده است و علاوه بر آن مسائل زیست محیطی و مشکلات آن مورد بررسی قرار گرفته و نمودار جریان مواد و محصولات رسم گردیده است.

فصل هفتم که بخش اساسی این کار است روش تولید این ماده در آزمایشگاه به همراه آزمایشات انجام شده و شرایط آن آزمایش اعم از زمان، pH، نسبت مواد و ... آمده است و نتایج هر آزمایش در پایان هر سطر آمده است. برای خواص مواد اولیه جداول نشانگر اطلاعات مربوط آمده است. به علاوه به تجهیزات و کاتالیزورهای بکار رفته اشاره شده است و روش‌های تولید اوره فرمالدهید آلکیل شده و نشده، دی متیلول اوره و روش شناسایی فرمالدهید خالص در محلول فرمالین آورده شده است، همینطور به معضلات و مشکلات عملی، علت و طریقه برطرف نمودن آن اشاره شده و در پایان نتایج چند آزمون که در فصل پنجم چگونگی و روش آزمون توضیح داده شده، آورده شده است. شکل (۱-۷) صفحه ۱۰۸ سیستمی است که برای هدف مورد نظر سوار شده است که عبارت است از: هیتر، راکتور، همزن، کندانسور، جداساز.

و آنچه در بخش پایانی ارائه شده است عبارت است از؛ نتیجه‌گیری و پیشنهاداتی برای کارهای آتی.