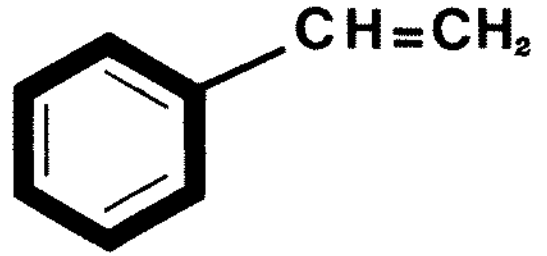


استیرن

Styrene

تالیف: دکتر حسن فوری اصلهانی



کلید واژه: استیرن - اتیل بنزن - پلی استیرن - اقتصاد - تولید

مقدمه:

استیرن که به اسامی: فنیل اتیلن، وینیل بنزن، استیرول و سینامن نیز معروف است از ساده ترین و مهمترین منومر هائی است که در صنایع پتروشیمی جهت تولید پلاستیکها و لاستیکها ساخته می شود. خواص فیزیکی این منومر در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- خواص فیزیکی استیرن

۱۰۴/۱۴	وزن مولکولی بر حسب گرم
۰/۹۰۳	وزن مخصوص در ۲۰°C بر حسب g/cm ³
۱۲۵	نقطه جوش بر حسب °C
۲۰/۴	نقطه انجماد بر حسب °C
۰/۷۷	گرمای تبخیر در ۲۸°C بر حسب cal/g
۰/۲۰۲۷	گرمای آنتالپی در ۲۵°C بر حسب cal/g
۱۰۲/۲	گرمای آنتالپی تبخیر در ۲۵°C بر حسب cal/g
۱۱	نقطه انجماد بر حسب °C
۱/۸ - ۶/۸	نسبت انقباض در هوا به %
نسبت	نسبت انقباض در آب به %
۰/۲۷	نسبت انحلال پذیری اتانول، استون، بنزن، اتر، هگزان ترمال و کربن تتراکلرید
عالی	

Key words:

Styrene, Ethyl benzene, Polystyrene, Economics, Production

لاستیک استیرن - بوتادیران:

از کوبلی مر شدن مخلوطی از استیرن و بوتادیران به میزان ۲۵ تا ۳۰ درصد استیرن، لاستیکی بدست می آید که اصطلاحاً به نام **SBR** معروف است. این لاستیک که بزرگترین حجم تولید لاستیک مصنوعی را در جهان به خود اختصاص داده است، اولین بار در سال ۱۳۱۷ در آمریکا ساخته شد. مقدار تولید جهانی **SBR** در سال ۱۳۶۵ حدود ۵ میلیون تن بوده است که جهت تولید تایر اتومبیل، لوله، نوار، روکش سیم و کابل، نوار نقاله و غیره مصرف شده است.

پلاستیک آکریلونیتریل - بوتادیران - استیرن:

از اختلاط کوبلی مر «استیرن - آکریلونیتریل» با کوبلی مر «آکریلونیتریل - بوتادیران» و با از پلی مر شدن پلی بوتادیران با آکریلونیتریل و استیرن، تری پلی مری به دست می آید که به نام **ABS** معروف است و معمولاً حاوی ۲۱٪ آکریلونیتریل، ۲۵٪ بوتادیران و ۵۴٪ استیرن است. تولید جهانی **ABS** در سال ۱۳۵۶ حدود ۱/۶ میلیون تن بوده است و به علت مقاومت در برابر گرما، ضربه و شکنندگی در ساخت لوله و لوازم آن، وسائل اتومبیل، قطعات ماشینهای چاپ و تحریر، پاشنه کفش، قطعات لوازم صوتی، چمدان و کیفهای دستی مصرف شده است.

لاتکس استیرن - بوتادیران:

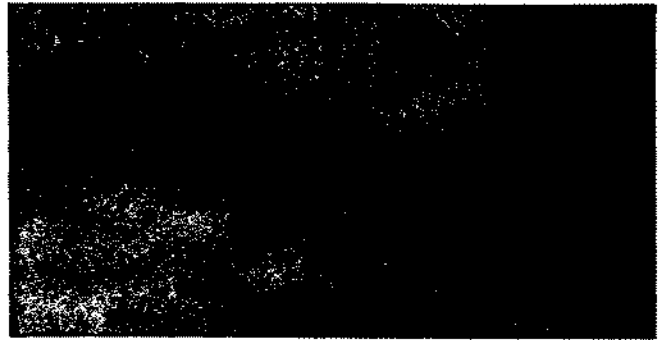
از کوبلی مر شدن مخلوطی از استیرن به میزان ۳۵ تا ۵۰ درصد و بوتادیران به میزان ۵۰ تا ۶۵ درصد، لاتکسی به دست می آید که در صنعت به نام **SB** معروف است و اغلب برای تولید موکت، پوشش کاغذ، مقوا و فلزات بکار می رود. در صورتی که درصد بوتادیران در محصول ذکر شده تا ۸۰٪ افزایش یابد کوبلی مر به دست آمده خواص الاستومرها را پیدا می کند و از آن می توان جهت درزبندی، تولید کفش، پوشش کف اطاقها، تثبیت کننده ویسکوزیته و مرغوب کننده آسفالتهای استفاده کرد. مصرف جهانی **SB** در سال ۱۳۵۶ حدود یک میلیون تن بوده است.

پلاستیک استیرن - آکریلونیتریل:

از کوبلی مر شدن مخلوطی از استیرن به میزان ۷۰ تا ۸۰ درصد و آکریلونیتریل به میزان ۲۰ تا ۳۰ درصد کوبلی مری به نام **SAN** به دست می آید که دارای خواص ترموپلاستها است. هر چه درصد آکریلونیتریل در این کوبلی مر بیشتر باشد مقاومت کوبلی مر به دست آمده در برابر گرما و مواد شیمیائی بهتر می شود ولی قالب پذیری آن تنزل پیدا می کنند. این پلاستیک به علت سختی نسبی، شفافیت، مقاومت خوب آن در برابر اشعه ماوراء بنفش و گرما می تواند جایگزین شیشه شود. مقدار تولید جهانی **SAN** در سال ۱۳۵۶ حدود ۲۲۵ هزار تن بوده است که اغلب در تهیه حفاظ وسائل اندازه گیری و نشانگر، لوازم منزل، لوازم بهداشتی و بیمارستانی، لیوان، بطری و امثال آنها مصرف داشته است.

استیرن در شرایط متعارفی مایع است و می توان آن را به آسانی و با ایمنی حمل و نقل کرد. این مونمر معمولاً در صنعت با خلوص ۹۹/۰ تا ۹۹/۹ درصد تولید می شود. میزان ناخالصیهای استیرن که البته بر حسب روش تولید متفاوت است در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- ناخالصیهای موجود در استیرن صنعتی



تاریخچه:

آلمانیها برای اولین بار در قرن نوزدهم توانستند استیرن را از تقطیر عنبر به دست آورند. تکنولوژی تولید استیرن و پلی مر شدن آن در دهه اول ۱۳۰۰ شروع شد و در سال ۱۳۱۶ دو شرکت بادیش آیلین سودا فاریک^۱ و داو کمیکال^۲ موفق به تولید تجاری آن شدند.

کاربرد:

در سالهای اخیر سالیانه حدود ۱۱ میلیون تن استیرن در سطح جهان تولید شده است که اغلب در تهیه پلی مرها، کوبلی مرها، تری پلی مرها و لاتکسها مصرف می شود و شرح آن به قرار زیر است:

- پلی استیرن: پلی استیرن از پلی مر شدن استیرن به دست می آید. این پلی مر که اصطلاحاً «هموپلی مر» نامیده می شود شکننده و سخت است و به همین علت حدود ۳ تا ۱۰ درصد پلی بوتادیران به آن اضافه می شود. پلی مری که به این ترتیب بدست می آید به علت مقاومت بیشتر در برابر شکنندگی به نام «های ایسپکت پلی استیرن» (**HIPS**) معروف است و در برگیرنده ۵۰٪ از مصرف پلی استیرن است. سطح تولید پلی استیرن جهانی در سال ۱۳۶۵ حدود ۶ میلیون تن بوده است که به علت ارزانی و قالب پذیری خوب در صنایع بسته بندی، صنایع الکتریکی و الکترونیکی، صنایع تولید وسائل ورزشی، تفریحی و اسباب بازی، صنایع تولید وسائل ساختمانی، آشپزخانه و مبلمان، صنایع تولید عایق الکتریسته، صنایع تولید وسائل یکبار مصرف، صنایع تولید وسائل بهداشتی و بیمارستانی، صنایع تولید قرقره، بوبین، کاست، خودکار و غیره مصرف شده است.

در صورتی که پلی استیرن به صورت اسفنجی با وزن مخصوصی حدود ۰/۶۱ تا ۰/۶۴ گرم بر سانتیمتر مکعب تهیه شود به نام پلی استیرن اسفنجی^۱ (**EPS**) معروف است و از آن در تهیه عایق حرارتی، صوتی و همچنین قطعات شناور در آب استفاده می شود.

درصد	مواد مصرفی	ردیف
۲۵	لوازم بسته بندی	۱
۲۰	پوشش کاغذ و فلزات - موکت و چسب	۲
۱۳	لوله و لوازم آن - رنگ	۳
۱۳	لوازم یک باز مصرف	۴
۹	وسایل الکتریکی و الکترونیکی	۵
۹	لوازم حمل و نقل	۶
۶	لوازم ورزشی و اسباب بازی	۷
۵	لوازم منزل	۸

از اختلاط و پلی مرشدن استیرن به نسبت ۲۰ تا ۲۵ درصد، انیدرید فتالیک، پلی آل و اسید فئوماریک و یا انیدرید مالتیک می توان رزین پلی استر غیر اشباع را ساخت که در صنایع رنگ سازی و فایبر گلاس^{۱۲} به میزان قابل ملاحظه ای مصرف می شود. در سال ۱۳۵۶ حدود ۱/۲ بیلیون تن رزین پلی استر غیر اشباع تولید و مصرف شده است.

رزین استیرن - آلکید

از اختلاط و پلی مرشدن استیرن به نسبت ۲۵ تا ۳۰ درصد، انیدرید فتالیک، پلی آل و اسید یا روغن چرب طبیعی، می توان رزین استیرن - آلکید را به دست آورد. از این رزین اغلب در صنایع رنگ سازی و پوشش سطوح استفاده می شود.

استیرن - فتل

از ترکیب فتل و استیرن ترکیبی به دست می آید که از آن به عنوان مقاوم کننده لاستیک در برابر اکسید شدن و همچنین برای بالا بردن خاصیت ضربه پذیری لوله های PVC مصرف می شود. الگوی مصرف استیرن جهت ساخت فرآورده های ذکر شده در سطح جهانی در جدول ۳ آمده است.

روشهای تولید

در این بخش سعی شده است که روشهای مختلف تولید استیرن به اختصار معرفی گردد و در بخشهای بعدی درباره هر یک از روشها به تفصیل بحث خواهد شد.

۱- هیدروژن گیری از اتیل بنزن

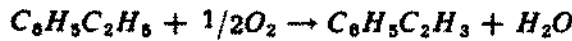
در این روش اتیل بنزن در حضور کاتالیزور و در دمای ۵۶۵°C هیدروژن خود را از دست می دهد و به استیرن تبدیل می شود.



واکنش فوق گرماگیر بوده و در فاز گازی انجام می گیرد.

۲- هیدروژن گیری و اکسید شدن اتیل بنزن

در این روش دو اتم هیدروژن در حضور کاتالیزور و در دمای ۵۶۵°C از اتیل بنزن جدا می شود و پس از ترکیب با اکسیژن، آب و استیرن به دست می آید.

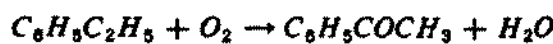


واکنش فوق گرمازا بوده و در فاز گازی انجام می گیرد.

۳- اکسید شدن و آب از دست دادن اتیل بنزن

در این روش اتیل بنزن پس از انجام سه مرحله واکنش به ترتیب زیر به استیرن تبدیل می شود:

الف) اتیل بنزن در حضور کاتالیزور و در دمای ۱۲۵°C توسط اکسیژن اکسید می شود و به استوفنون تبدیل می گردد.



واکنش فوق گرمازا است و در فاز مایع انجام می گیرد.

ب) استوفنون در حضور کاتالیزور و ۱۵۰°C توسط هیدروژن احیاء می شود و به الکل آلفا فنیل اتیل تبدیل می گردد.

جدول ۳- الگوی مصرف استیرن بر حسب فرآورده های ساخته شده از آن

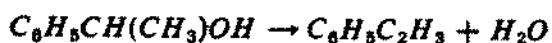
درصد	فرآورده
۵۶	پلی استیرن
۱۳	SBR
۸۰	ABS
۵	SB
۸	رزین آلکید و پلی استر
۲	SAN
۶	سایر

میزان تولید و مصرف استیرن

تولید صنعتی استیرن تقریباً از ۴۰ سال پیش شروع شد و در زمان جنگ جهانی دوم تولید آن به لحاظ تولید لاستیک مصنوعی (SBR) به میزان قابل ملاحظه ای افزایش یافت. در سال ۱۳۶۵ حدود ۱۱۰۳۴ هزار تن استیرن در جهان تولید شد و به مصرف رسید و پیش بینی می شود که رشد آن در ده سال آینده حدود ۸٪ در سال باشد. در جدول ۴ ظرفیت تولید استیرن در کشورهای جهان در سال ۱۳۶۵ نشان داده شده است. همچنین الگوی مصرف استیرن بر حسب مواد مصرفی در جدول ۵ آمده است.

جدول ۵- ظرفیت تولید استیرن در سال ۱۳۶۵ در سطح جهانی

ردیف	نام کشورهای تولیدکننده	تعداد واحدهای تولید	ظرفیت کل تولید به ۱۰۰۰ تن هر سال
۱	آمریکا	۱۵	۳۷۲۰
۲	کانادا	۲	۶۲۲
۳	مکزیک	۲	۱۸۰
۴	آرژانتین	۲	۷۵
۵	ونزوئلا	۲	۱۲۰
۶	برزیل	۲	۲۲۰
۷	فرانسه	۳	۵۵۰
۸	آلمان	۳	۱۰۸۰
۹	ژاپن	۲	۱۰۲۵
۱۰	هند	۳	۱۲۵۰
۱۱	ایتالیا	۵	۶۷۲
۱۲	اسپانیا	۲	۳۲۵
۱۳	انگلیس	۲	۷۲۵
۱۴	برگسلاوی	۲	۲۱۱
۱۵	سوئد	۱	۳۶
۱۶	روسیه	۲	۳۳۹
۱۷	بلژیک	۲	۵۰
۱۸	یونان	۱	۲۰
۱۹	رومانی	۲	۷۲
۲۰	ژاپن	۱۵	۱۵۴۱
۲۱	هند	۳	۳۳
۲۲	چین	۱	۶
۲۳	تایوان	۲	۸۰
۲۴	کره جنوبی	۲	۶۰
۲۵	آفریقای جنوبی	۱	۱۸
۲۶	اسرائیل	۱	۲۵
۲۷	ترکیه	۱	۲۵
۲۸	استرالیا	۲	۱۱۶
۲۹	عمان سعودی	۱	۲۹۵
	جمع		۱۲۵۸۲



واکنش فوق گرمازا است و در فاز گازی انجام می‌گیرد.

۴ - هیدروپراکسید اتیل بنزن

در این روش از ترکیب اتیل بسزن و پسرویلن مسی تسوان استیرن و

سال اول - شماره اول صفحه ۹



واکنش فوق گرمازا است و در فاز مایع انجام می‌گیرد.

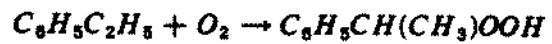
ج) الکل آلفا فنیل اتیل در حضور کاتالیزور و در دمای ۲۵۰°C آب از

دست می‌دهد و به استیرن تبدیل می‌شود.

علوم و تکنولوژی پلیمر

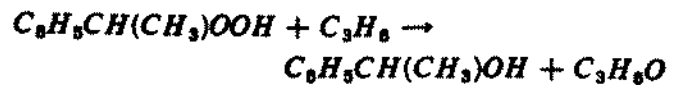
اکسید پروپیلن به شرح زیر به دست آورد:

الف) اتیل بنزن در غیاب کسانالیزور و در دمای 140°C به اتیل بنزن هیدروپراکسید تبدیل می گردد.



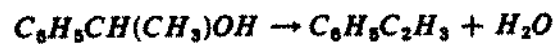
این واکنش گرمازا است و در فاز مایع انجام می گیرد.

ب) اتیل بنزن هیدروپراکسید با پروپیلن در حضور کاتالیزور و در دمای 110°C ترکیب شده و متیل فنیل کریینول تولید می کند.



این واکنش گرمازا است و در فاز مایع انجام می گیرد.

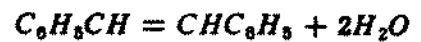
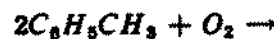
ج) متیل فنیل کریینول در حضور کاتالیزور و در دمای 260°C آب از دست می دهد و به استیرن تبدیل می شود.



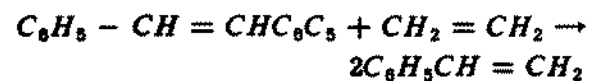
واکنش فوق گرماگیر است و در فاز گازی انجام می گیرد.

۵ - اکسید شدن تولوئن و ترکیب محصول با اتیلن:

در این روش تولوئن در حضور کاتالیزور و در دمای 160°C اکسید می شود و به استیلین^{۱۵} تبدیل می گردد.



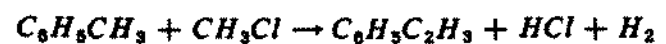
سیس استیلین در حضور کاتالیزور و در دمای 500°C با اتیلن ترکیب می شود و استیرن تولید می کند.



با اینکه به نظر می رسد که این فرآیند از نظر اقتصادی با صرفه باشد ولی استفاده صنعتی از آن مرسوم نشده است.

۶ - ترکیب تولوئن با متیل کلرید یا برمید:

از ترکیب تولوئن با متیل کلرید و یا با متیل برمید در دمای 750°C می توان استیرن تولید کرد.



این واکنش در فاز گازی و با ضریب تبدیل کم، حدود ۲۰٪ انجام می گیرد.

۷ - بازیابی استیرن از کراکینگ نفتا:

همراه با گازولین پیرولیز که از کراکینگ نفتا و یا از کراکینگ گازوئیل بدست می آید همواره مقداری استیرن وجود دارد که می توان آن را جدا و بازیابی کرد. برای این کار یک شرکت ژاپنی روش تقطیری به نام 1°STEX ابداع کرده است که توسط آن می توان استیرن را به طور اقتصادی به دست آورد.

سایر روشها:

برای تولید استیرن روشهای دیگری نیز وجود دارد که به علت گران بودن کاتالیزورهای مورد نیاز و درصد تبدیل کم، جنبه اقتصادی و صنعتی ندارد. این روشها عبارتند از:

- ترکیب تولوئن و اسید استیک
- ترکیب بنزن با اتیلن و اکسیژن
- ترکیب بنزن با اتان
- ترکیب کلر با اتیل بنزن
- هیدروژن گیری از وینیل سیکلوهگزن
- هیدروژن گیری از اکتان نرمال

هزینه های تولیدی:

هزینه های ثابت و عملیاتی تولید استیرن بطور کلی بستگی به روش تولید، سال تولید، قیمت مواد اولیه به ویژه قیمت اتیل بنزن و محل تولید آن دارد. در جدول ۶ هزینه های تولید برای روشهای مختلف آمده است.

دارندگان امتیاز تولید:

برخی از شرکتهای مهندسی با استفاده از روشهایی که شرح آن رفت دانش فنی تولید استیرن را توسعه بخشیده و آن را به خود اختصاص داده اند. در جدول ۷ اسامی برخی از دارندگان امتیاز تولید استیرن آمده است.

قیمت استیرن:

قیمت استیرن در برخی از کشورهای جهان برای سالهای مختلف در جدول ۸ آمده است.

وضعیت تولید استیرن در ایران:

استیرن تاکنون در ایران تولید نشده است و با توجه به موارد مصرف متنوع آن به نظر می رسد که ظرفیت تولیدی مورد نیاز کشور در حدود ۱۵۰,۰۰۰ تا ۲۰۰,۰۰۰ تن در سال باشد.

جدول ۶- هزینه‌های تولید استیرن در آمریکا

سال	هزینه عملیاتی به سنت هر کیلو	بهای اتیل بنزن به سنت هر کیلو	هزینه ثابت به میلیون دلار	ظرفیت به هزار تن	درصد تبدیل	روش
۱۳۴۶	۶/۶	۹/۲	۱۵	۹۰	۲۰	هیدروژن‌گیری
۱۳۵۲	۶/۸	۱۰/۶	۲۲	۲۷۰	۲۰	هیدروژن‌گیری
۱۳۵۲	۵/۵	۱۰/۶	۱۶	۲۷۰	۶۰	هیدروژن‌گیری
۱۳۵۲	۵/۵	۱۰/۶	۱۵	۲۷۰	۸۰	اکسیدشدن و هیدروژن‌گیری
۱۳۵۲	۵/۱	۱۰/۶	۲۵	۲۷۰	۸۰	اکسیدشدن و آب‌گیری
۱۳۵۵	۱۰/۶۷	۲۳/۶	۶۶	۲۵۲	۶۰	هیدروژن‌گیری
۱۳۵۵	۹/۶	۲۳/۶	۱۳۲	۲۵۲	۸۹	هیدروپراکسید
۱۳۵۵	۷/۸	(*)	۸۸	۲۵۲	۶۵	تولون و اتیلن

(*) بهای تولون برابر با ۲۳/۶ سنت و بهای اتیلن ۲/۶۶ سنت برای هر کیلو در نظر گرفته شده است.

جدول ۷- اسامی برخی از دارندگان امتیاز تولید استیرن در جهان

رتبه	نام صاحب امتیاز	درصد تولید
۱	UCC / COSDEN	۲۲
۲	DOW CHEMICAL CO.	۱۸
۳	MONSANTO / LUMNUS	۱۵
۴	BADGER	
۵	ARCO	
۶	C & F CHEMIE / TECHNIP	
۷	HALCON	۲۵
۸	UOP	
۹	SNELL	
۱۰	SCIENTIFIC DESIGN	

جدول ۸- قیمت استیرن در برخی از کشورهای تولیدکننده برحسب دلار برای هر تن

نام کشور تولیدکننده	سال		
	۱۳۶۶	۱۳۶۵	۱۳۶۴
آمریکا	۸۶۰ - ۸۱۶	۴۸۵ - ۴۲۱	۵۹۵ - ۵۲۵
آلمان غربی	۱۱۷۳ - ۱۱۶۷	۵۱۲ - ۴۹۸	۶۷۳ - ۶۶۲
ژاپن	۹۱۰ - ۷۸۰	۷۵۶ - ۶۵۹	۷۲۶ - ۶۹۰

بقیه در صفحه ۴۷

سال اول - شماره اول صفحه ۱۱

علوم و فناوری میسر