

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
на тему «РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ УРОТРОПИНА»
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студент группы 1201 ХТб Н.С.Никонова

Руководитель: к.х.н., доцент П.А.Глухов

Допустить к защите :

Заведующий кафедрой: д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

июня 2016 г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой _____ (И.О.Ф.)

(Подпись, дата)

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Никоновой Надежде Сергеевне

1. **Тема:** Разработка способа производства поликонденсационных смол на основе уротропина.

2. **Срок предоставления законченной готовой работы** 27 июня 2016 г.

3. **Исходные данные к проекту (работе):** методики синтеза фенол – формальдегидных смол.

4. **Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Теоретическая часть. Роль уротропина в механизме конденсации. Обзор по физико-химическим основам получения, свойствам и применению фенол – формальдегидных смол. Экспериментальная часть – описание методик синтеза смол и их дальнейшее исследование на различные характеристики. Расчетная часть – расчет материального и теплового балансов, расчет реактора. Технологическая часть – описание технологического оформления установки получения смолы на основе уротропина.

5. **Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей)

5.1. Химизм процесса получения смолы

5.2. Технологическая схема получения смолы

5.3. Общий вид реактора

5.4. Таблица материального баланса

5.5. Таблица теплового баланса

5.6 Сравнение экспериментальных рецептов

6. **Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы** – 26.02.2016г.

Руководитель _____ Глухов П. А.

Задание принял к исполнению _____ Никонова Н. С.
**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
 ФЕДЕРАЦИИ**
 федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего образования
 «Тольяттинский Государственный Университет»

Институт химии и инженерной экологии
 Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____

Г.И.Остапенко

(подпись)

(И.О.

Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН бакалаврской работы

Студента: Никоновой Надежды Сергеевны

По теме: разработка способа производства поликонденсационных смол на основе уротропина

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	26.02.2016	выполнено	
Теоретическая часть	15.03.2016	15.03.2016	выполнено	
Технологическая часть	10.04.2016	10.04.2016	выполнено	
Расчетная часть	25.04.2016	25.04.2016	выполнено	
Выполнение чертежей:	15.05.2016	15.05.2016	выполнено	
Выполнение плакатов	20.05.2016	20.05.2016	выполнено	
Заключение	22.05.2016	22.05.2016	выполнено	
Предварительная защита	20.06.2016	20.06.2016	выполнено	
Оформление работы	18-26.06.2016	23.06.2016	выполнено	

Руководитель выпускной
 квалификационной работы

_____ (подпись)

П. А. Глухов

_____ (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ Н. С. Никонова

(подпись)
АННОТАЦИЯ

(И.О. Фамилия)

Квалификационная работа бакалавра 67 с., 9 таблиц, 5 рисунков, использовано 38 источников, представлено 5 листов графического материала формата А1.

ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА, УРОТРОПИН, ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ СМОЛЫ, ФЕНОЛ, ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСАЦИОННЫХ СМОЛ.

Объектом исследования является модифицированная уротропином фенол - формальдегидная смола, получаемая с использованием различных растворителей.

Цель работы – разработка технологической схемы промышленного производства поликонденсационных смол на основе уротропина и фенола.

Графическая часть выполнена на 6 листах и включает химические реакции процесса конденсации смол на основе уротропина и фенола, технологическую схему промышленного производства фенол-формальдегидной смолы, таблицу сравнительных характеристик двух наилучших рецептур, общий вид реактора с мешалкой, таблицы материального и теплового баланса.

В теоретической части рассмотрены наиболее распространенные виды поликонденсационных смол на основе формальдегида, их свойства, области применения и способы промышленного получения, и роль уротропина в механизме поликонденсации.

В ходе работы предложена технологическая схема промышленного производства фенол-формальдегидной смолы на основе уротропина.

В расчетной части работы проведены вычисления материального, теплового баланса для представленных рецептур, на основе которых осуществлен выбор и расчет реактора.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Поликонденсационные смолы на основе формальдегида	7
1.2 Роль уротропина в механизме конденсации	11
1.3 Закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами.	19
1.4 Технологическое оформление производства синтетических смол.....	23
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	27
2.1 Реагенты и оборудование	27
2.2. Общая методика синтеза смол.....	27
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	40
4 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	43
4.1 Материальный баланс.....	43
4.2 Тепловой баланс реактора.....	46
4.3 Расчет площади теплообмена.	50
4.4 Расчет реактора	51
4.5 Определение основных размеров аппарата.....	54
5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	59
ПРИЛОЖЕНИЕ	62
Приложение А	62
Приложение Б.....	67

ВВЕДЕНИЕ

Конденсационные смолы на основе формальдегида находят широкое применение в различных областях промышленности. Разработка новых рецептур и способов производства данного класса смол является актуальной задачей. Уротропин известен как вулканизирующий агент для производства фенолоформальдегидных смол, так как при термическом разложении образуются структуры схожие при конденсации с формальдегидом (метиленовые связи). В работе предложен метод каталитического разложения уротропина до формальдегида и аммиака и одновременная конденсация с фенолом.

Цель работы – разработать технологическую схему промышленного производства поликонденсационных смол на основе уротропина и фенола.

Задачи работы:

- разработать лабораторную методику получения смолы;
- провести анализ технических свойств полученных продуктов;
- выбрать рецептуры для разработки технологической схемы;
- провести необходимые технологические расчёты, выбрать тип реактора;
- спроектировать технологическую схему производства для выбранных рецептур.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Поликонденсационные смолы на основе формальдегида

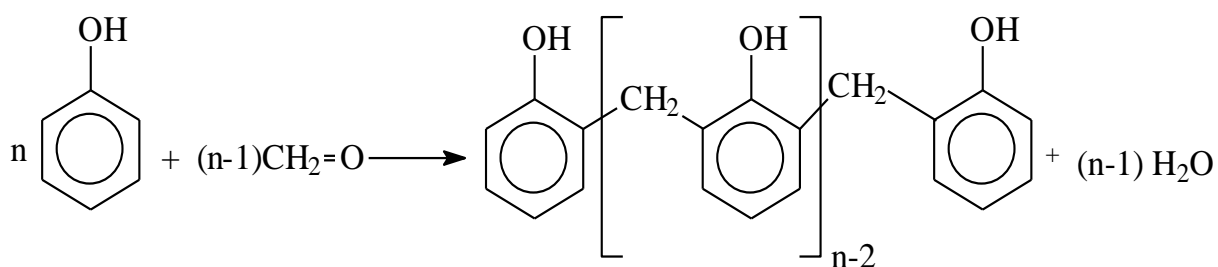
Реакция между фенолами и альдегидом впервые была описана немецким химиком А. Байером в 1872 г. К 1900 г. уже многие исследователи стали детально изучать продукты, образующиеся при реакции фенолов и альдегидов. Эти исследования привели в 1902 г. к получению в полужаводских условиях первого синтетического полимера на основе конденсации фенола с формальдегидом – лаккаина.

Рассмотрим наиболее известные виды смол на основе метанала.

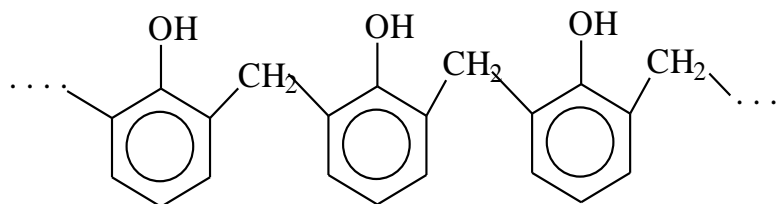
1.1.1 Феноло – формальдегидные смолы

Фенолформальдегидные смолы $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$ являются продуктом поликонденсации гидроксибензола C_6H_5OH с метаналем.

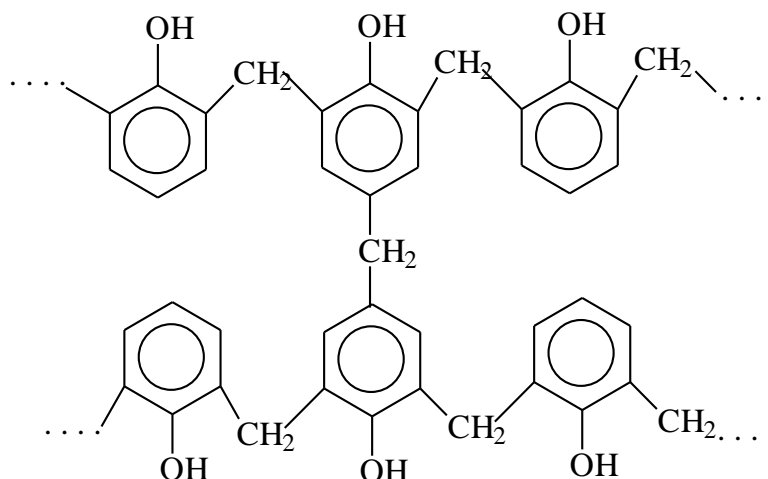
Реакция происходит в присутствии кислых (H_2SO_4 , HCl) или щелочных катализаторов (NH_3 , $Ba(OH)_2$, $NaOH$). Избыток гидроксибензола в кислом катализаторе дает линейный полимер – новолак, в его цепи содержится примерно 10 фенольных остатков, которые соединены между собой метиленовыми ($-CH_2-$) мостиками [1].



Новолаки – термопластичные полимеры, они не могут сами по себе переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Если в щелочной среде нагреть их с дополнительной порцией метанала, то может образоваться трехмерный полимер. В начале поликонденсации получают линейные цепи резола [1]:



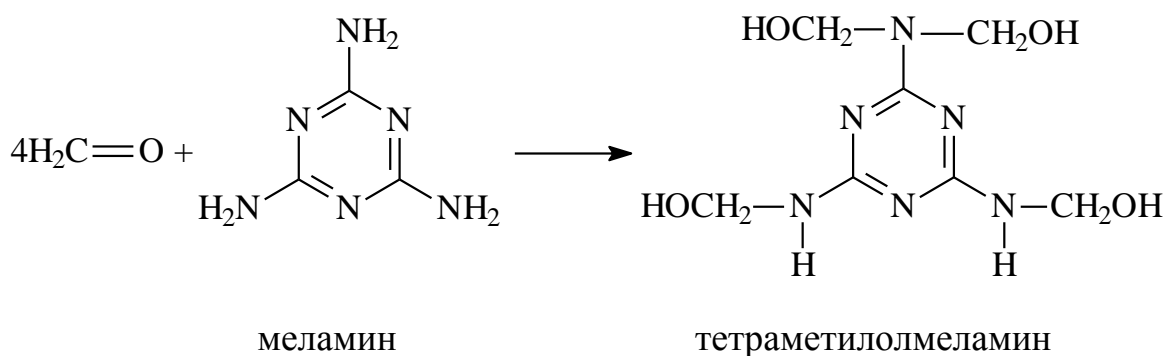
При дальнейшем нагревании, благодаря группам $-\text{CH}_2\text{OH}$ (расположенным в пара-положении фенольного кольца), происходит сшивание цепей резола с образованием трехмерного полимера – резита [1]:



Таким образом, резолы являются термореактивными полимерами. Фенолметанальные полимеры используются в производстве лаков и клея, а так же в виде прессовочных композиций с различными добавками [1].

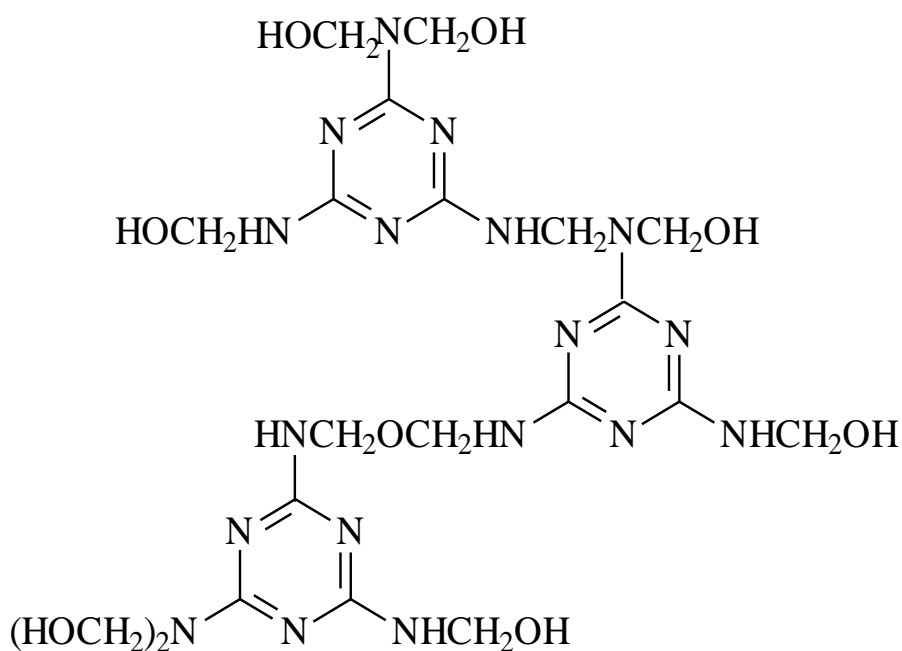
1.1.2 Меламино – формальдегидные смолы.

При конденсации цианурамида с формальдегидом в присутствии кислотных или щелочных катализаторов происходит образование гидроксиметильных производных, содержащих от 1 до 6 метилольных групп $-\text{CH}_2\text{OH}$. Например [2]:



Взаимодействие муравьиного альдегида с меламинам происходит по нуклеофильному типу присоединения. Молекула цианурамида, содержащая три группы $-NH_2$ с неподеленной парой электронов на атоме азота, является нуклеофилом. Присоединение первых трех молекул метанала к меламину протекает с большей скоростью, чем последующих трех [2].

В результате конденсации метилольных производных циануротриамида происходит образование терморезактивных олигомеров, например [3, 4]:

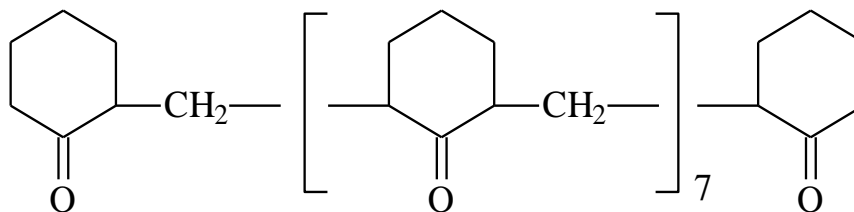


При формовании изделий терморезактивные олигомеры становятся твердыми (в кислой среде при комнатной температуре или нагреванием в нейтральной и щелочной средах), превращаясь при этом в неплавкие и нерастворимые сетчатые полимеры. Продукты отверждения обладают высокой прочностью, водо-, износо-, дуго-, тепло- и светостойкостью, хорошей окрашиваемостью [4].

1.1.3 Циклогексанон-формальдегидные смолы.

Пимелинкетон взаимодействует с муравьиным альдегидом по типу альдольно-кетоновой конденсации. Полученный полиметилениполициклогексанон, представляет собой смолу со средним

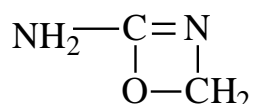
молекулярным весом около 1000 в виде белоснежного аморфного порошка, общего строения [5]:



1.1.4 Карбамидо-формальдегидные смолы.

При взаимодействии метанала с водным раствором диамида угольной кислоты могут быть синтезированы различные вещества. На результат поликонденсации влияют рН среды, время поликонденсации, соотношение исходных реагентов и температура. Например, в сильно щелочной среде (рН 11–13) образуется монометилолмочевина $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$; в слабощелочных и нейтральных средах (рН 7–8) – моно- и диметилолмочевины $(\text{NHCH}_2\text{OH})_2\text{CO}$. Последняя образуется также при взаимодействии метанала с монометилмочевиной. Положение равновесия этих реакций определяется концентрацией реагирующих веществ и температурой, но не зависит от рН среды [6].

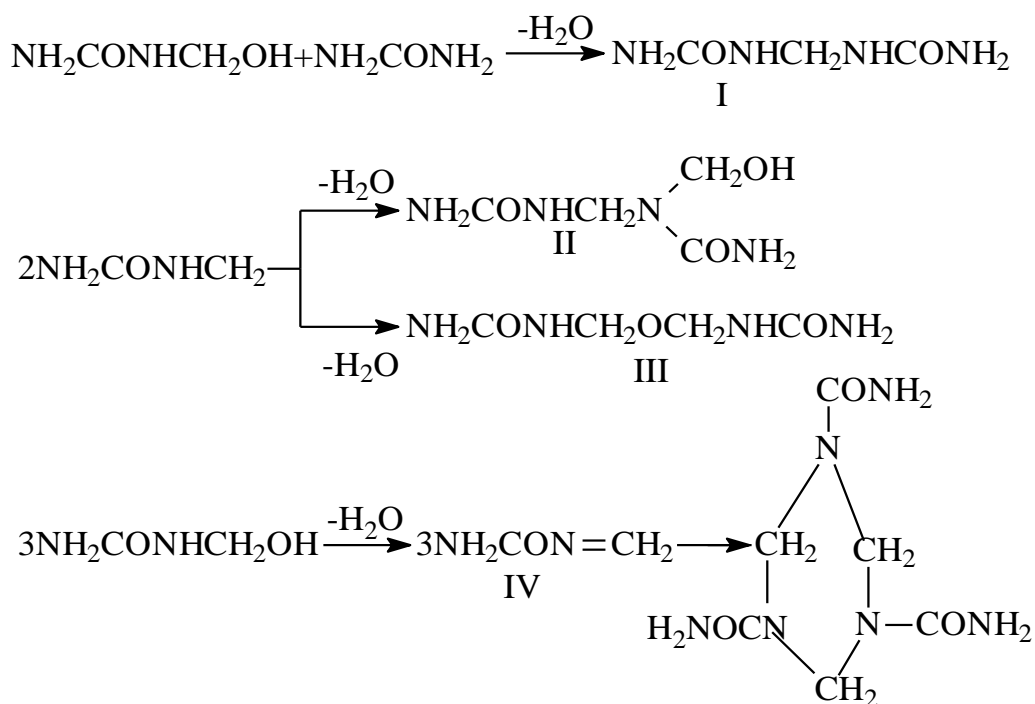
При поликонденсации муравьиного альдегида с мочевиной в сильноокислой среде (рН<3) синтезированные метилолмочевины сразу подвергаются дегидратации, образуя метиленмочевины, например [6]:



В ходе реакции метиленмочевина конденсируется в полиметиленмочевину с формулой $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O})_n$ – это твердый, непластичный и нерастворимый аморфный продукт, который не имеет практического и промышленного значения. Следовательно, для синтеза карбамидо-формальдегидных смол, поликонденсацию надо проводить в условиях,

которые способствуют образованию метилольных производных мочевины [7].

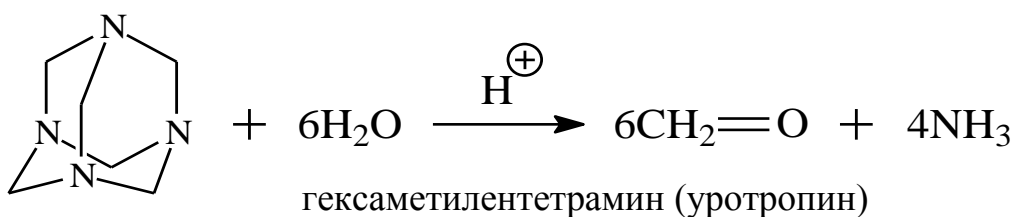
Моно- и диметилолмочевины – белые кристаллические вещества, которые растворяются в воде и метиловом спирте; температура плавления монометилолмочевины – 111 °С (из этанола), диметилолмочевины – 121 – 126 °С (из 80%-ного этанола), она растворяется в этиловом спирте при нагревании. Безводные моно- и диметилолмочевины при нагреве превращаются в полиметиленмочевины; первая полностью переходит в нерастворимый продукт при 100 °С, вторая - при температурах выше 140 °С. В водных кислых растворах (рН 4.5–6.0) метилолмочевина подвергается дальнейшим превращениям с образованием метилен-бис-амида (I), метилолметилен-бис-амида (II) или простого эфира (III) и азометилена (IV), который сразу же тримеризуется [7]:



1.2 Роль уротропина в механизме конденсации

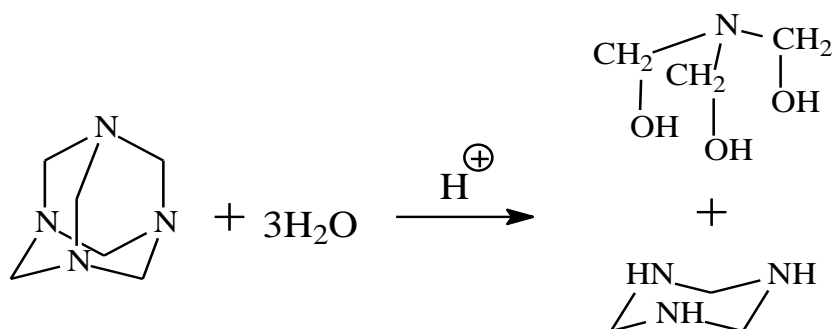
Гексаметилентетрамин является источником формальдегида в реакции конденсации, однако кроме формальдегида и аммиака, он может образовывать промежуточные продукты разложения [8]:

Общая схема разложения уротропина:

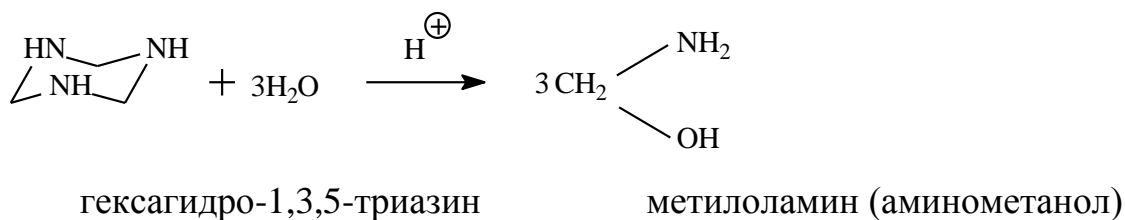


Последовательная схема разложения уротропина:

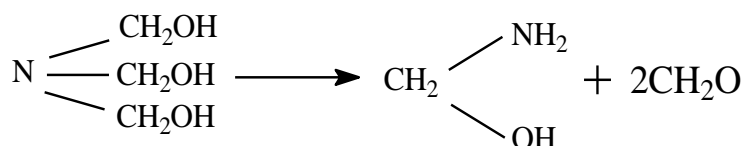
1)



2)



3)



Использование уротропина в качестве конденсирующего агента изучено авторами [9] на примере взаимодействия его с N-(гидроксифенил)сукцинимидом. Однако больший интерес представляют работы по исследованию уротропина в реакциях поликонденсации с фенолом при высоких температурах [10].

Фенольные смолы широко применяются как конденсационные полимеры, так как они обладают высокой химической стойкостью, электрической изоляцией и стабильностью размеров. Их применение

включает в себя главные формовочные материалы, ламинаты, и клеи в изготовлении фанеры. Существуют две основные категории фенольных смол, которые разделяются по своей структуре и свойствам затвердевания на резолы и новолаки. Основные характеристики обеих (резольных и новолачных) фенольных смол почти идентичны (например, механические свойства, химическая стойкость и т.д.) [11].

Синтез фенол-формальдегида в присутствии щелочного катализатора и с избытком формальдегида дает растворимый и плавкий полимер, называемый резолом. Он содержит реактивные метилол группы в своей структуре и при нагревании конденсируется с ними, образуя поперечно сшитую конструкцию. В противоположность этому, в присутствии кислотных катализаторов, и с мольным соотношением формальдегида к фенолу меньше единицы, в результате реакции поликонденсации получают легкоплавкий и растворимый линейный полимер, называемый новолаком, который не вступает в реакцию дальше. Поэтому, для получения поперечно-сшитой структуры, необходимо добавить отверждающий агент – гексаметиленetetрамин (НМТА) [11].

Фенол – формальдегидные смолы были первыми полностью синтетическими и доступными полимерными смолами, впервые описаны более 100 лет назад. Из-за их низкой стоимости, пространственной стабильности, долговечности и высокой прочности при растяжении, смолы использовались в промышленных масштабах во многих областях применения, например, прессовочные массы, слоистые материалы, клеящие вещества, как оболочковая форма для металлов и в электроизоляции [12].

За последние 50 лет, много сил было затрачено на изучение процессов затвердевания этих смол. Были задействованы самые доступные химические и физико - аналитические методы. Однако, в связи с тем, что реакция затвердевания очень сложная и отвердевшие смолы состоят из поперечно - связанных материалов, которые не распадаются, большинство методов

трудно использовать и затруднительно обеспечить значимой структурной информацией [12].

Детальное понимание химии отверждения, которая отвечает за многие желаемые свойства, является фундаментальным для распространения и применения к модифицированию смол, пока не достигнуто. Стабильное состояние ЯМР с высокой разрешающей способностью, делает возможным проведение прямого структурного исследования отверждения доступных фенольных смол [12].

Эти исследования, объединенные с результатами ЯМР, дали большое количество информации о промежуточных звеньях затвердевания и позволили сделать предположения о механизмах отверждения. Среди отчетов о фенольных смолах, C^{13} -маркированный формальдегид и C^{13} -маркированный или N^{15} -маркированный уротропин (НМТА) использовались, чтобы изучить реакции затвердевания. Сдвиг химического изменения улучшает отклик в C^{13} или N^{15} CP/MAS спектра отвердевания процесса, что дало информацию о химической структуре затвердевающих смол. Это было продемонстрировано в работе Хатфилда и Масьеля, в которой рассматривалось 15 возможных промежуточных звеньев [12]. Данные звенья представлены в приложении А.

Природа этих химических структур с точки зрения химического сдвига была исследована при различных условиях. Они подтвердили, что затвердевание привело к укреплению поперечных связей метилена, и эти метиленовые мостиковые группы произошли от уротропина. Кроме того, они также проводили сравнение между их результатами, и решениями ЯМР. Их работа составляет основной элемент в исследовании по химии затвердевания фенольных смол. Однако там все еще остаются многие аспекты, которые требуют дальнейшего разъяснения [12].

В статье [12], были рассмотрены изотопы C^{13} и N^{15} ЯМР высокого разрешения в растворах и в твердом состоянии, для затвердевающих смол, чтобы отслеживать процесс отверждения. Реактив затвердевания -

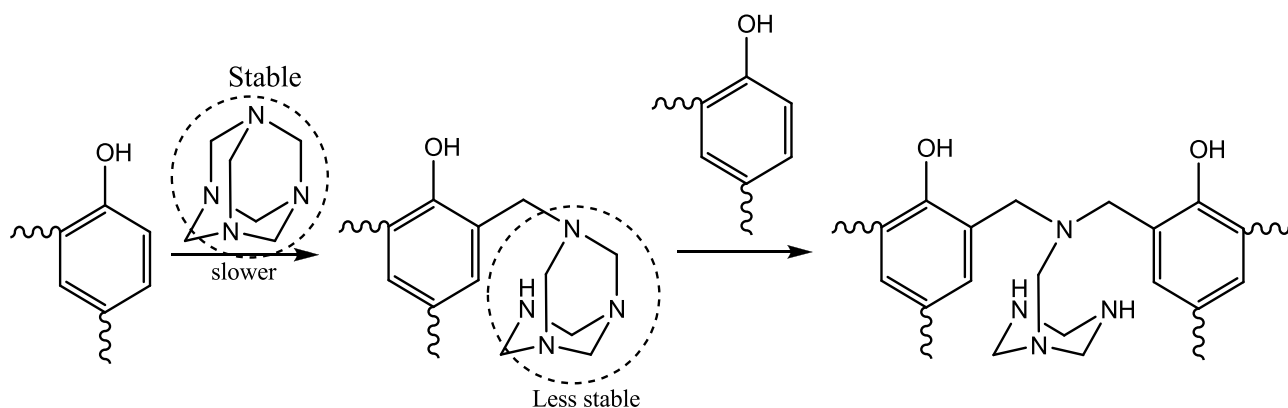
уротропин был маркирован C^{13} и N^{15} , чтобы увеличить сигналы. Было сделано всестороннее описание структур промежуточных звеньев в затвердевании новолачных смол с уротропином, включая те, которые ранее предполагались как промежуточные звенья, но для которых не хватало экспериментальных доказательств [12]. Рассмотрим механизм реакции.

Обычные новолачные смолы, используемые в данном исследовании, содержат 0,15% свободный фенол с численно усредненной продолжительностью цепи, приблизительно в восемь фенольных повторных единиц, включая 25% орто-орто, 53% орто-пара и 22% пара-пара метиленовые связи, как определено C^{13} ЯМР высокого разрешения. Незамещенные орто- и пара- фенольные положения смол могут рассматриваться как реактивные места, и отношение орто:пара расположения смолы равняется 88: 12. C^{13} - и N^{15} -маркированный уротропин синтезировался, используя 99% C^{13} -обогащенный формальдегид и 99% N^{15} -обогащенный аммиак [13].

Содержание уротропина в новолачных / уротропиновых (N / H) образцах варьировалось в весовых соотношениях 80/20, 88/12 и 94/6. Новолак и уротропин смешивали в 5% растворе метанол / ацетон (6/4) при комнатной температуре. После удаления растворителя и сушки смеси при 50°C в вакууме, образцы затвердевали в сушильном шкафу Eurotherm 902.

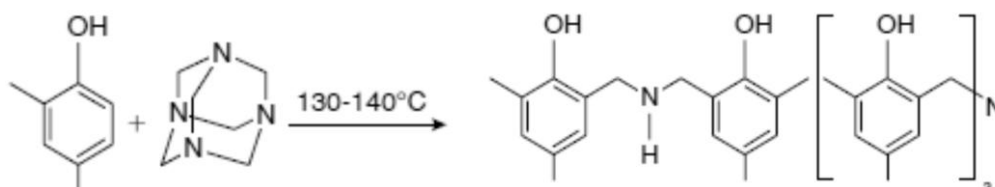
Образцы нагревали до 90 °C в течение 6 ч, затем температура отвердевания была увеличена на 3,7 °C ч⁻¹ до 135 °C, после чего на 12 °C ч⁻¹ до 205 °C, и, наконец, выдерживали при 205 °C в течение 4 ч. Для того, чтобы изучить структурные изменения новолачных смол в процессе отверждения, образцы брали из сушильного шкафа после высушивания при температуре 90°C в течение 6 часов, при 105, 120, 135, 160, 185 и 205 °C, и, наконец, после нагревания при 205 °C в течение 4 ч [13].

Особенностью данного процесса является способность уротропина к участию в процессе конденсации с фенолом и последующим превращением без использования воды для инициации разложения[14]:

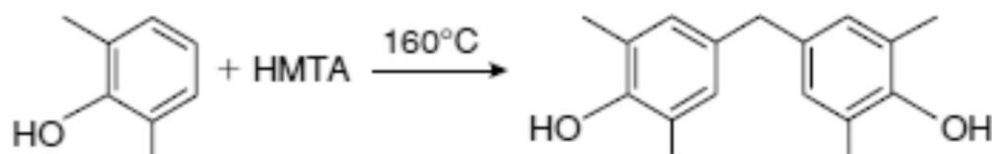


Авторами работы [12], в сотрудничестве с рядом соавторов, выпущена целая серия статей, посвященная вулканизации новолачных феноло-формальдегидных смол уротропином с получением резольных смол.

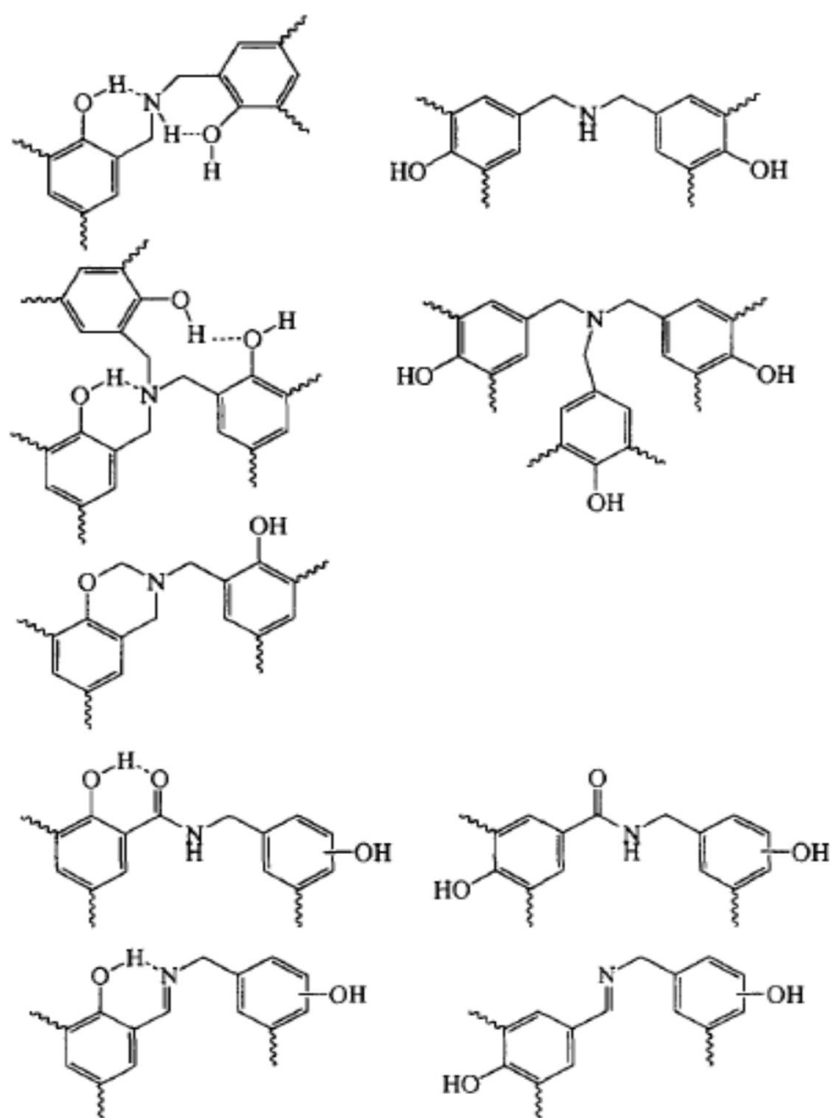
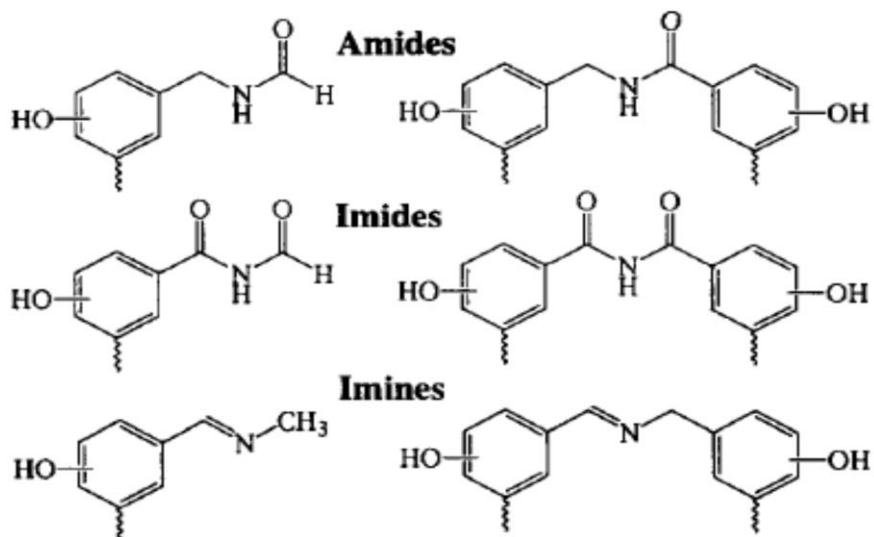
Ранние работы посвящены теоретическим вопросам и моделированию возможных структур [15], а также применению ^{13}C и ^{15}N ЯМР-спектроскопии высокого разрешения для идентификации продуктов [16]. В данных работах представляются результаты по идентификации новых промежуточных продуктов вулканизации наряду с экспериментальными данными для поддержки ранее предполагаемых теоретических промежуточных продуктов, например:



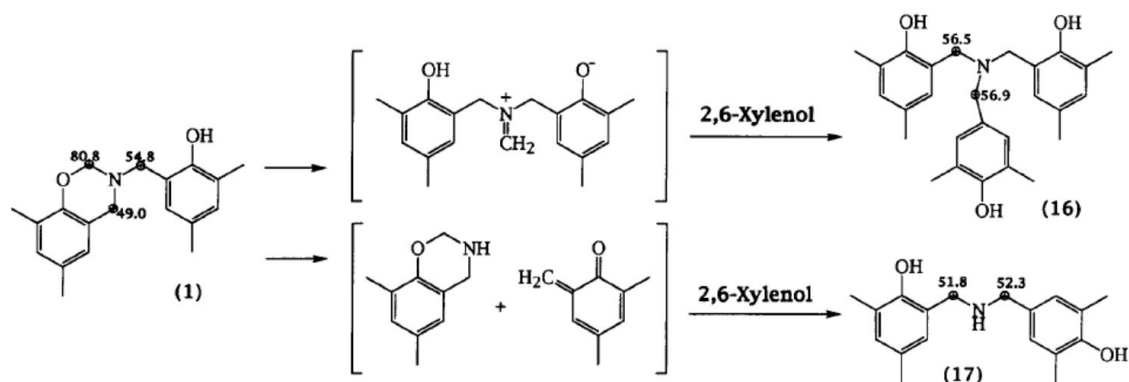
При повышении температуры до 160 °С наблюдается отщепление молекул азота и образование сшитых структур через метиленовую группу:



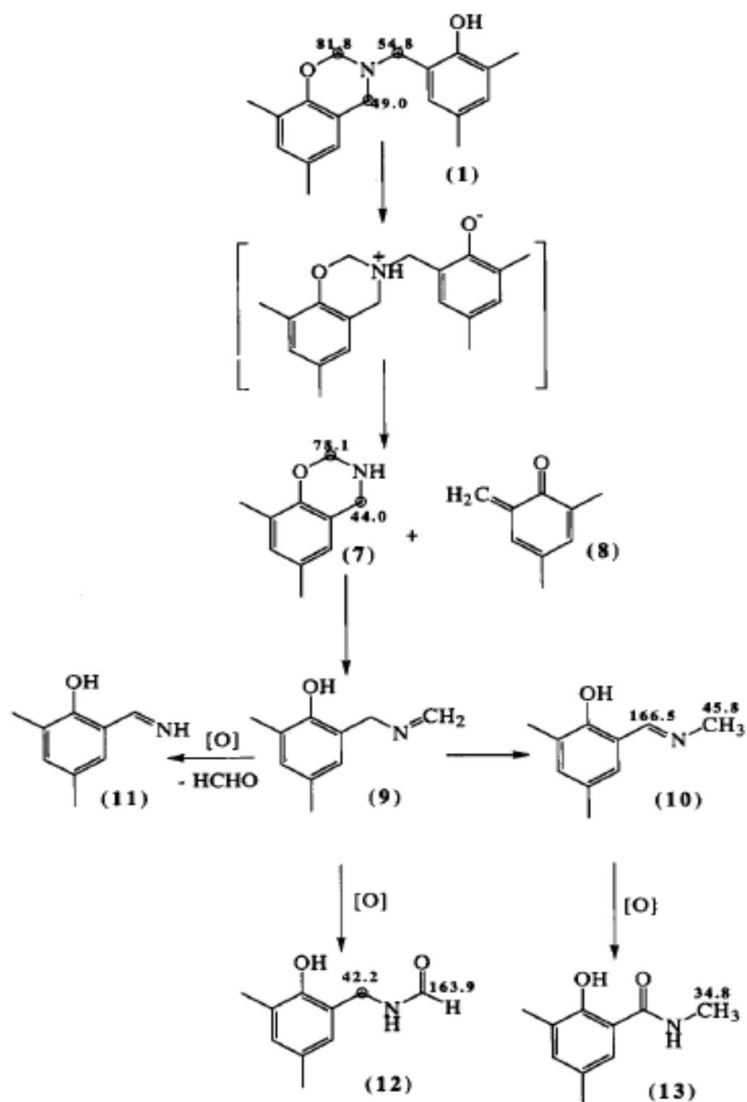
В этих работах доказано образование различных азотсодержащих производных: амидов, имидов, иминов.



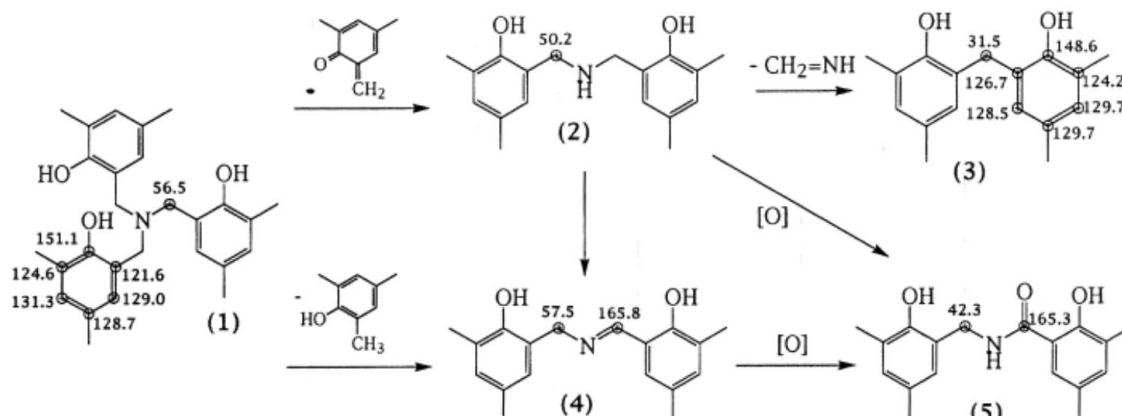
Далее в работах [17-20] процесс вулканизации изучался с использованием различных модельных соединений, подробно рассматривались механизмы протекающих реакций:



Уделялось внимание строению концевых групп:



В заключительных работах[21-22] авторы изучали особенности строения отдельных изомеров, а также наличие окислительных процессов при вулканизации и продуктах, получаемых в таких случаях:



Таким образом, промежуточные продукты разложения уротропина при температурах ниже 160°С участвуют в процессе конденсации и остаются в структуре смол.

Возможность изучения и доказательства строения азотсодержащих полимеров методом ИК-спектроскопии показана в работе [23].

1.3 Закономерности поликонденсации фенолов с альдегидами.

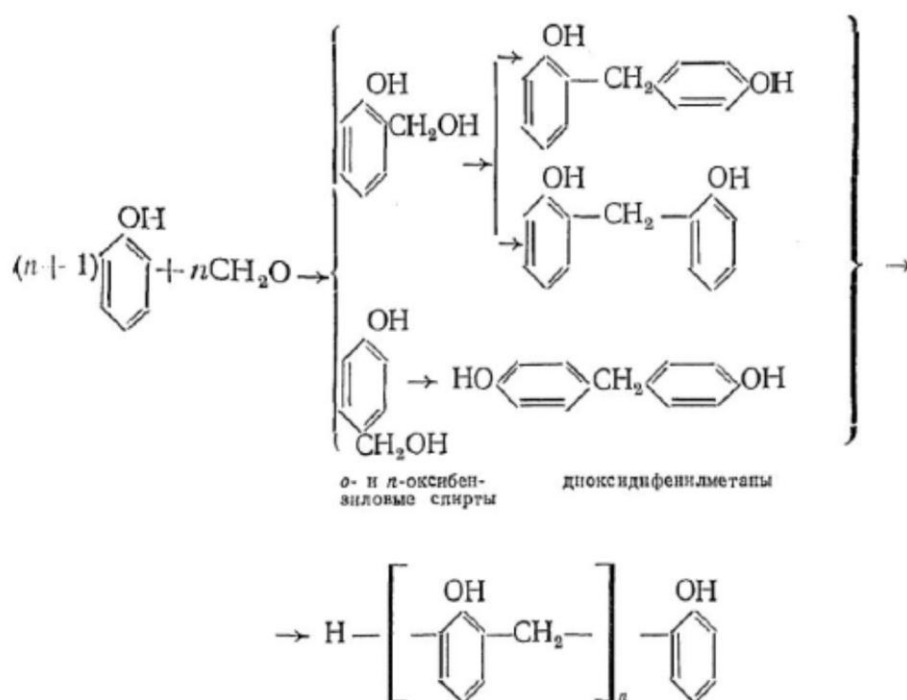
Фенолы и альдегиды, благодаря полифункциональности реагирующих молекул, реагируют, представляя собой реакцию поликонденсации. Для данной реакции характерно большое значение константы равновесия ($K \approx 10000$) и, соответственно, протекает в сторону образования полимера даже в водной среде. Исходя из этого, кинетика и степень поликонденсации не зависят от удаления побочных продуктов реакции, а зависят от температуры, концентрации катализатора и времени релаксации [24].

В зависимости от того, какое химическое строение имеют реагирующие молекулы, в каком мольном соотношении они взяты и какова была кислотность среды, можно судить о характере и свойствах получаемого продукта реакции поликонденсации фенола с альдегидами [24].

Эти факторы определяют тип полученных полимеров (термопластичные или терморезистивные). В промышленности принято называть термопластичные феноло-альдегидные полимеры – новолачными, а терморезистивные – резольными полимерами [24].

Новолачные полимеры получают в основном в кислотной среде ($\text{pH} < 7$) при взаимодействии альдегидов как с трифункциональными, так и с бифункциональными фенолами; в случае же применения трифункциональных фенолов и формальдегида – только при избытке фенолов. При применении бифункциональных фенолов новолачные полимеры могут образовываться и при избытке формальдегида [25].

Схему получения новолачных феноло-формальдегидных полимеров можно представить в следующем виде [25]:



где $n = 4 \div 8$

Побочным продуктом является вода.

Эта формула лишь приблизительно отражает строение новолачных полимеров, так как в процессе конденсации изомеры диоксиdifенилметана

реагируют с формальдегидом и фенолом, образуя сложную смесь изомеров и полимергомологов [26].

Общая формула новолачных полимеров на основе различных альдегидов и фенолов будет иметь вид:



где R – радикал альдегида; ArOH – фенол, крезол или ксиленол; знаки ', ', '' показываюют число мест в бензольном ядре, занятых гидроксилом и соединенных с другими ядрами [26].

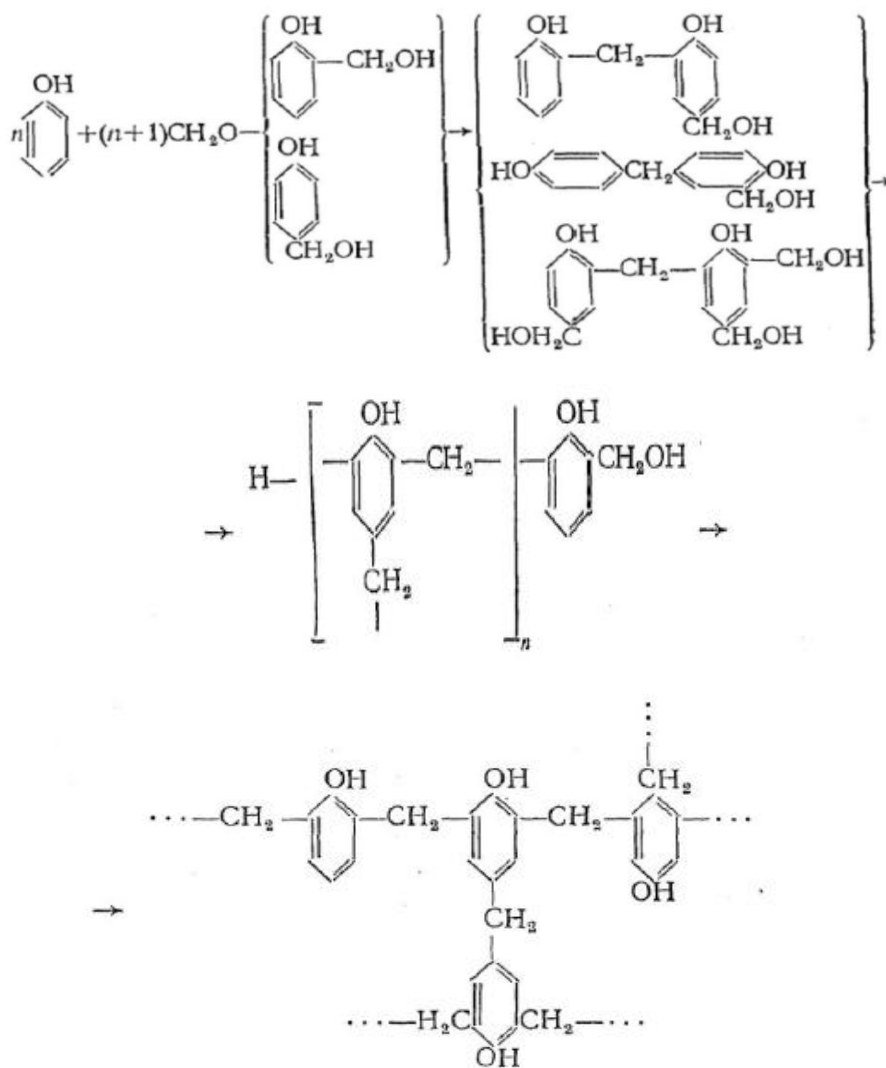
В зависимости от условий получения новолачные полимеры различаются по фракционному составу, величине молекул и их разветвленности, а следовательно, по температуре плавления, содержанию свободного фенола, растворимости и вязкости растворов [26].

Молекулярный вес новолачного полимера зависит от избытка фенола. Увеличение последнего снижает молекулярный вес полученного полимера даже в кислой среде. Поэтому обычно молярное соотношение фенол : формальдегид составляет 6 : 5 или 7 : 6.

Наличие свободных реактивных центров в новолачном полимере (в о- и п-положении к гидроксигу фенольного ядра) определяет способность этих полимеров переходить в неплавкое и нерастворимое состояние при обработке их формальдегидом или уротропином [26].

Резольные полимеры можно получить при взаимодействии метанала с трехфункциональными гидроксигбензолами в эквимолекулярных соотношениях или при избытке альдегида. В щелочной среде резолы получают при молекулярном отношении гидроксигбензол : метиловый альдегид – 6 : 7. При избытке метанала резольные полимеры могут синтезироваться и в кислой среде [27].

Схему образования резольных полимеров можно представить в следующем виде [27]:



При синтезе резольных полимеров выделяют три стадии [28]:

- стадия А (резол) – жидкий (содержит H_2O) или твердый полимер, который растворяется в спирте, диметилкетоне, этановой кислоте и водных растворах щелочей; имеет средний молекулярный вес до 1000;
- стадия В (резитол) – твердый и хрупкий полимер на морозе, но при температурах выше $120\text{ }^\circ\text{C}$ становится эластичным, и приобретает способность растягиваться в длинные нити; частично растворяется в спирте и пропаноне – 2;
- стадия С (резит) – твердый, хрупкий, неплавкий и нерастворимый полимер. В нем нет низкомолекулярных растворимых фракций или, если имеются, то в относительно малых количествах.

1.4 Технологическое оформление производства синтетических смол.

Для изготовления феноло-метанальных смол используют синтетический гидроксибензол и фенолы, получаемые из каменноугольной смолы (фенольная и феноло-крезольная фракции, ксиленолы, трикрезол). Помимо указанных фенолов используют их смеси, а также смеси фенола с анилином (феноло-анилино-формальдегидная смола). Формальдегид можно получить из уротропина.

1.4.1 Производство новолачных смол.

При производстве новолачных смол реакция протекает в присутствии кислотных катализаторов при избытке гидроксибензола.

Технологический процесс производства твердых новолачных полимеров, состоит из двух стадий – конденсации и сушки, которые протекают в одном реакторе [29].

В смесь гидроксибензола с метаналем добавляют необходимое количество кислотного катализатора, для того, чтобы рН смеси был равен 1.5-2.1. При постоянном перемешивании смесь доводят до кипения в течении 30-50 минут при атмосферном давлении. Как только смесь закипит, ждут 25 – 30 мин и добавляют в реактор дополнительный катализатор (0,056 вес. кислоты на 100 вес. частей фенола). Кипячение смеси при 95-100 °С проводят в течении 1,5 часа. Затем приступают к сушке, для чего включают прямой холодильник при остаточном давлении не превышающем 300 мм.рт.ст., подогревая при этом реактор паром 4-7 атмосфер, сушку проводят до достижения температуры каплепадения смолы 95-105 °С. После чего смолу выгружают из аппарата и охлаждают [30].

Феноло-метанальная новолачная смола в твердом состоянии приобретает цвет от светло-коричневого до тёмно-коричневого, удельный вес равен 1.2 г/см. Данный вид смол имеет свойство неоднократно плавиться и снова затвердевать, отлично растворяется в спиртах и многих других

растворителях. Достаточно сложно осуществить переход смолы из твердого вида в неплавкое и нерастворимое состояние в отсутствии отвердителя, даже при высоких температурах [31].

Далее представлена технологическая схема производства новолачных смол непрерывным способом с использованием реактора колонного типа для процесса поликонденсации (рис. 1.1).

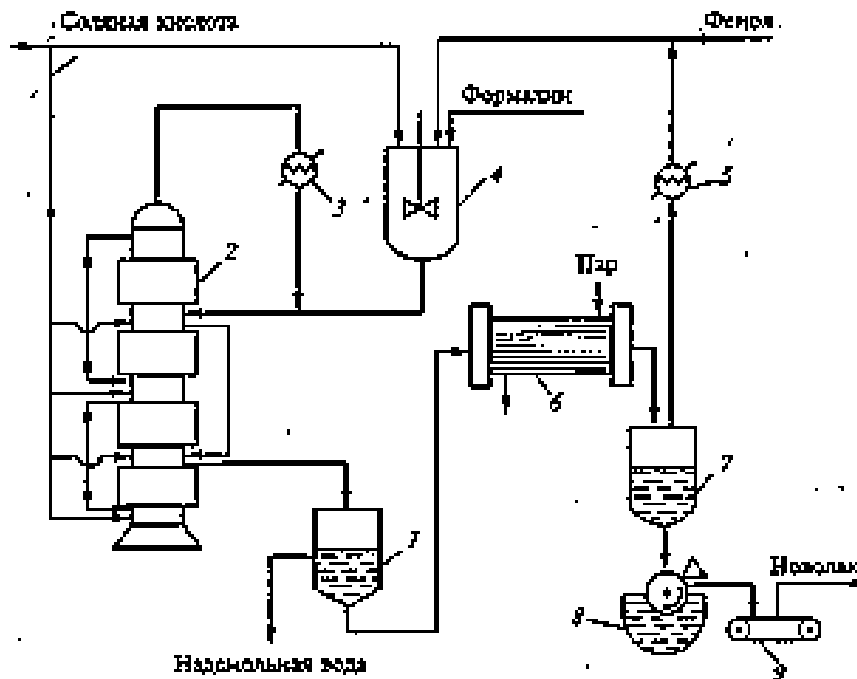


Рис. 1.1 Технологическая схема производства новолачных смол.

1 – сепаратор; 2 – реактор колонного типа; 3, 5 – холодильник-конденсатор; 4 – смеситель; 8 – крошкообразователь; 6 – сушильный аппарат; 7 – приёмник олигомера; 9 – транспортер.

В смеситель 4 загружают расплавленный фенол, формалин и часть катализатора – соляной кислоты. Вторая часть катализатора вводится непосредственно в колонну-реактор 2. Из смесителя смесь реагентов поступает в верхнюю секцию четырехсекционной колонны-реактора 2.

Для процесса конденсации смолы характерны следующие параметры: температура 100 °С и давление $1 \cdot 10^5$ Па. Образующаяся в последней секции колонны эмульсия разделяется в сепараторе 1 на водно – органический слой и жидкую смолу. Первая отправляется на очистку, а вторая поступает в трубчатый сушильный аппарат 6, который обогревается паром до

температуры 140 – 160 °С. Из сушильного аппарата смола, пары воды и летучих веществ подаются в приёмник 7. Пары пропускают через холодильник-конденсатор 5 и в виде конденсата, содержащего до 20% фенола, добавляют к свежему гидроксibenзолу. Расплавленный новолачный полимер из приёмника 7 поступает на барабан крошкообразователя 8, который охлаждается водой, и после измельчения отправляется по транспортёру 9 на склад. Выходящие из колонны 2 летучие продукты собираются в холодильнике-конденсаторе 3 и возвращаются в колонну [32].

1.4.2 Производство резольных смол.

Для резольных смол характерны разнообразные свойства и большой спектр назначения. Следовательно, одну марку резольной смолы не получается полностью заменить другой [29].

Для синтеза резольных смол используются те же самые реагенты, что и для производства новолачных (гидроксibenзолы, смеси фенола с анилином, метаналь). Катализатором для производства служат щелочи [29].

В промышленности резольные смолы используются в твердом и жидком состоянии. Резольная смола в жидком состоянии представляет собой смесь смолы с водой. Данные смеси, содержащие до 30 % воды, имеют название эмульсионные смолы. Частично обезвоженные эмульсионные смолы (с содержанием воды 15 %) называют жидкими смолами [29].

Твердые резольные смолы по внешнему виду не сильно отличаются от твердых новолачных смол. Технологический процесс получения твердых резольных смол очень похож на получение новолачных смол [30].

Важным показателем твердых резольных смол является их хрупкость. Смолы, температура каплепадения и скорость отверждения которых соответствует техническим условиям, иногда обладают недостаточной хрупкостью. Тогда они плохо поддаются измельчению, а в измельченном состоянии быстро слеживаются [29].

Технологическая схема производства резольных смол представлена на рис 1.2.

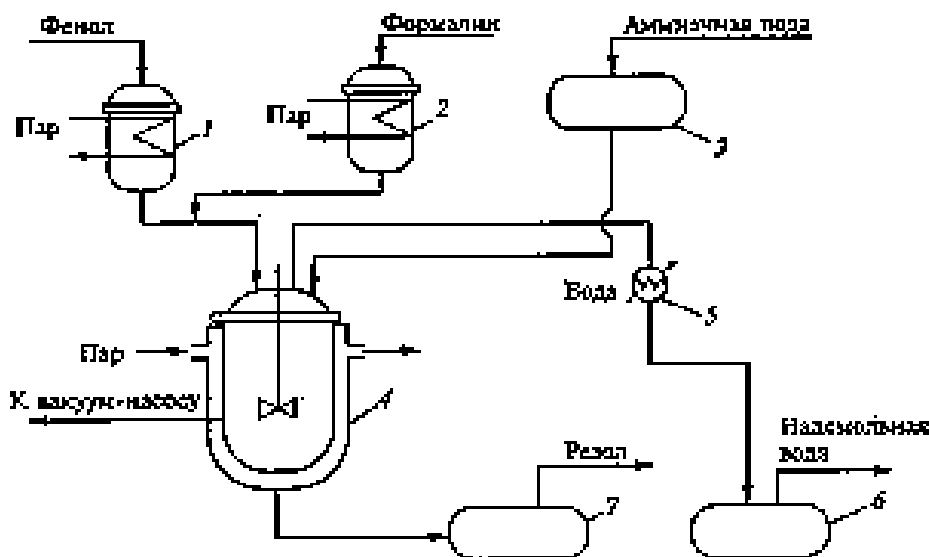


Рис 1.2. технологическая схема производства резольных смол.

1 – ёмкость фенола; 2 – ёмкость формалина; 3 – ёмкость аммиачной воды; 4 – варочно-сушильный аппарат; 5 – холодильник-конденсатор; 6 – сборник надсмольной воды; 7 – сборник резола.

Расплавленный фенол, формалин и аммиачная вода из ёмкости 1, 2 и 3 соответственно загружаются в варочно-сушильный аппарат 4, обогреваемый паром. К аппарату 4 присоединён холодильник-конденсатор 5. На стадии поликонденсации холодильник работает как обратный, а на стадии вакуум-сушки как прямой. После загрузки сырья проводится процесс поликонденсации при температуре 65 – 75 °С, по окончании которого включается вакуум и производится сушка смолы. Отгоняемая в процессе сушки надсмольная вода собирается в сборнике 6.

По окончании сушки жидкие резола охлаждаются в аппарате 4 и сливаются в сборник 7. Твёрдые резола в расплавленном состоянии выгружаются в специальный вагон-холодильник, где после охлаждения и затвердевания измельчаются [32].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

2.1 Реагенты и оборудование

весы аналитические по ГОСТ 24104-2001, не ниже 1-го класса точности

электроплитка по ГОСТ 14917-83

обратный холодильник по ГОСТ 25336-82

круглодонная колба по ГОСТ 25336-82

пипетка на 2 мл по ГОСТ 29227-91

соляная кислота, 38 % ($\rho = 1.189$), по ГОСТ 857-75

фенол по ГОСТ 235 19-93

уротропин по ГОСТ 1381-73

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

1,2 диметилбензол по ГОСТ 9410-78

амиловый спирт по ГОСТ 5830-79

изобутиловый спирт по ГОСТ 9536-2013

метиловый спирт по ГОСТ 2222-95

ацетон технический высшего сорта по ГОСТ 2768-84

универсальный индикатор

2.2. Общая методика синтеза смол

На аналитических весах взвешивают расчетное количество уротропина, фенола и растворителя. Нужный объем кислоты отбирают пипеткой. Уротропин и раствор кислоты последовательно загружают в круглодонную колбу, закрепленную на штативе с холодильником, а спустя некоторое время (1-2 минуты) добавляют фенол и растворитель. Реакционную смесь нагревают над электрической плиткой. Начало разложения уротропина определяют по появлению аммиака в парах с помощью универсального индикатора. На протяжении синтеза следят за изменением цвета и вязкости реакционной массы. Об окончании реакции судят по уменьшению

интенсивности выделения аммиака и (или) по мере конденсации и выпадения смолы.

По завершении синтеза реакционную массу переносят в открытую посуду во избежание застывания в колбе. Определяют массу компонентов и рассчитывают выход продукта.

2.2.1. Синтез смолы на феноле и уротропине, с использованием в качестве растворителя смеси карбинола (84%) и изопропанола (16%). (№1)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 7,00 г. (0,05 моль), соляная кислота – 2,00 мл. (2,4 г.), растворитель (карбинол (84%) + изопропанол (16%)) – 39,5 г, фенол – 9,4 г. (0,1 моль). При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:2. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : фенол, равном 3:1. Продолжительность синтеза составляет 3 часа. После выгрузки из колбы смола осталась жидкой, приобрела светло – коричневый цвет. Основная масса смолы не затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 58,3 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 7,35 г. или 12,6 %

Масса реакционной смеси = 50,95 г. или 87,4 %

Масса водного слоя = 40,52 г.

Масса смолы = 10,43 г.

2.2.2. Синтез смолы на феноле и уротропине, с использованием в качестве растворителя изобутанола. (№2)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 7,00 г. (0,05 моль), соляная кислота – 2,00 мл. (2,4 г.), фенол – 9,4 г. (0,1 моль), изобутанол – 40,05 г. При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:2. В расчете на образующийся в процессе реакции

формальдегид : фенол, равном 3:1. Продолжительность синтеза составляет 1 час 10 мин. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела матовый желто – оранжевый цвет. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 58,85 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 7,35 г. или 12,5 %

Масса реакционной смеси = 51,5 г. или 87,5 %

Масса водного слоя = 41,5 г.

Масса смолы = 10,0 г.

2.2.3. Синтез смолы на уротропине и феноле, с использованием в качестве растворителя воды. (№3)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 7,00 г. (0,05 моль), соляная кислота – 0,25 мл. (0,29 г.), фенол – 9,4 г. (0,1 моль), вода – 50 г. При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:2. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : фенол, равном 3:1. Продолжительность синтеза составляет 2 часа 15 мин. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела блестящий светло – желтый цвет. Основная масса смолы быстро затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 66,69 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 5,69 г. или 8,5 %

Масса реакционной смеси = 61,0 г. или 91,5 %

Масса водного слоя = 50,9 г.

Масса смолы = 10,1 г.

2.2.4. Синтез смолы на уротропине и феноле, с использованием в качестве растворителя воды. (№4)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 3,5 г. (0,025 моль), соляная кислота – 0,25 мл. (0,29 г.), фенол – 9,4 г. (0,1 моль), вода – 50 г. При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:4. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : фенол, равном 3:2. Продолжительность синтеза составляет 55 мин. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела блестящий желто – коричневый цвет. Основная масса смолы быстро затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 63,19 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 2,79 г. или 4,4 %

Масса реакционной смеси = 60,4 г. или 95,6 %

Масса водного слоя = 49,2 г.

Масса смолы = 11,2 г.

2.2.5. Синтез смолы на уротропине и феноле, с использованием в качестве растворителя воды. (№5)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 3,5 г. (0,025 моль), соляная кислота – 0,125 мл. (0,145 г.), фенол – 9,4 г. (0,1 моль), вода – 50 г. При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:4. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : фенол, равном 3:2. Продолжительность синтеза составляет 2 часа 5 мин. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела оранжевый цвет. Основная масса смолы моментально затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 63,04 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 4,84 г. или 4,4 %

Масса реакционной смеси = 58,2 г. или 92,3 %

Масса водного слоя = 48,0 г.

Масса смолы = 10,2 г.

2.2.6. Синтез смолы на уротропине и феноле, с использованием в качестве растворителя метанола и воды. (№6)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 3,5 г. (0,025 моль), соляная кислота – 0,125 мл. (0,145 г.), фенол – 9,4 г. (0,1 моль), метиловый спирт – 10 мл (7,918 г.), вода – 40 г. При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:4. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : фенол, равном 3:2. Продолжительность синтеза составляет 2 часа 25 мин. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела светло – оранжевый цвет. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 60,96 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 2,76 г. или 4,5 %

Масса реакционной смеси = 58,2 г. или 95,5 %

Масса водного слоя = 49,8 г.

Масса смолы = 8,4 г.

2.2.7. Синтез смолы на уротропине и феноле, с использованием в качестве растворителя изобутанола и воды. (№7)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 3,5 г. (0,025 моль), соляная кислота – 0,125 мл. (0,145 г.), фенол – 9,4 г. (0,1 моль), изобутиловый спирт – 10 мл (8,02г.), вода – 40 г. При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:4. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : фенол, равном 3:2. Продолжительность синтеза составляет 6 часов 15 мин. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела желтый цвет. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 61,07 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 5,67 г. или 9,28 %

Масса реакционной смеси = 55,4 г. или 90,72 %

Масса водного слоя = 37,2 г.

Масса смолы = 18,2 г.

2.2.8. Синтез смолы на уротропине и феноле, с использованием в качестве растворителя орто-ксилола и воды. (№8)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 3,5 г. (0,025 моль), соляная кислота – 0,125 мл. (0,145 г.), фенол – 9,4 г. (0,1 моль), 1,2 диметилбензол – 15 мл (13,2г.), вода – 35 г. При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:4. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : фенол, равном 3:2. Продолжительность синтеза составляет 6 часов. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела яркий, светло – желтый цвет. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 61,25 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 6,55 г. или 10,7 %

Масса реакционной смеси = 54,7 г. или 89,3 %

Масса водного слоя = 34,3 г.

Масса смолы = 20,4 г.

2.2.9. Синтез смолы на уротропине и феноле, с использованием в качестве растворителя амилового спирта и воды. (№9)

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 3,5 г. (0,025 моль), соляная кислота – 0,125 мл. (0,145 г.), фенол – 9,4 г. (0,1 моль), пентанол – 1 – 15 мл (13,2г.), вода – 35 г. При мольном соотношении уротропин : фенол, равном 1:4. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : фенол, равном 3:2. Продолжительность синтеза составляет 7 часов 45 мин. После выгрузки из колбы смола сразу не

затвердела, приобрела желто – оранжевый цвет. Спустя 12 часов основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 60,25 г. (100%)

Потери в ходе реакции составляют 5,65 г. или 9,38 %

Масса реакционной смеси = 54,6 г. или 90,62 %

Масса водного слоя = 34,2 г.

Масса смолы = 20,4 г.

2.3 Методики исследования свойств полученных смол

2.3.1 Определение аминного числа

Оборудование, материалы, реактивы:

Весы аналитические по ГОСТ 24104-2001, не ниже 2-го класса точности, с погрешностью взвешивания не более 0,00025 г.

Бюретка на 25 или 50 см³ по ГОСТ 20292-74.

Цилиндр мерный на 25 см³ по ГОСТ 1770-74.

Колба коническая на 100 или 250 см³ по ГОСТ 25336-82.

Ацетон технический высшего сорта по ГОСТ

Кислота соляная, 0,1н или 0,5н, приготовленная из фиксанала. ГОСТ 857-95.

Индикатор бромкрезоловый зеленый, 1% р-р в этиловом спирте.

Капельница по ГОСТ 25336-82.

Проведение испытания:

Навеску образца массой $0,1 \pm 0,2$ г, взвешенную с точностью до 4-го знака, помещают в колбу с притертой пробкой и растворяют в 15 мл ацетона, затем добавляют 0,5 мл спиртового раствора бромкрезолового зеленого и титруют соляной кислотой (0,1Н). Титрование ведут до изменения окраски индикатора от сине-зеленой до светло-коричневой (коньячный оттенок), устойчивой в течение 30 секунд.

Обработка результатов.

Аминное число (А.Ч.) рассчитывают по формуле:

$$A.ч. = \frac{56,1 \times V_k \times N_k \times K}{m} \quad (\text{в мг КОН/г образца})$$

где V_k - объем кислоты, израсходованной на титрование, мл;

N_k - нормальность кислоты;

K - поправочный коэффициент на нормальность кислоты;

56,1 - молекулярная масса гидроксида калия, г/моль;

m - масса образца (г).

Ниже приведены результаты определения А.ч. полученных веществ:

Таблица 2.1 – Аминные числа исследованных смол

№ смолы	m навески, г	v кислоты, мл	А.ч., мгКОН/г
1	0,1628	3,2	111,03
4	0,1432	6,7	262,85
5	0,1192	6,0	282,38
6	0,1091	3,7	190,26
7	0,1251	5,9	264,58

Образцы под номерами 2, 3, 8 и 9 – не растворимы в доступных растворителях даже при сильном нагревании. Поэтому определить аминное число данных продуктов не удалось.

Аминное число характеризует количество амино- и иминогрупп в составе молекулы.

2.3.2 Определение температуре плавления

Оборудование, приборы и реактивы:

Капилляр ГОСТ 29224-91 (ИСО 386-77).

Серная кислота ГОСТ 2184-77.

Термометр ГОСТ 28498-90.

Проведение испытания:

Температура плавления определялась в капилляре. Для приготовления капилляров берут стеклянную трубку с тонкими стенками и диаметром 1 см. Вымытую и высушенную трубку нагревают на пламени паяльной горелки до размягчения, затем быстро вынимают из огня и вытягивают до получения капилляра около 0,1 см.

После охлаждения полученную капиллярную трубку нарезают острым напильником на отрезки 4-5 см. С одного, более узкого конца эти капилляры запаивают, для чего их вводят направленным вверх концом в пламя горелки и, вращая, нагревают в течение непродолжительного времени.

Для заполнения капилляра его вводят открытым концом в исследуемое вещество; при этом некоторое количество последнего падает в капилляр. Вещество перемещают на дно капилляра следующим образом. Берут тонкую стеклянную трубку (длиною 20-30 см) и ставят ее в вертикальном положении на стол. В верхний конец трубки вносят капилляр и отпускают его. Падая, капилляр ударяется о крышку стола, в результате чего вещество спадает на дно и уплотняется там. Такой прием повторяют несколько раз. Для определения температуры плавления вещество должно заполнять капилляр слоем высотой в 2-3 мм.



Рисунок 2.1 - Капилляр

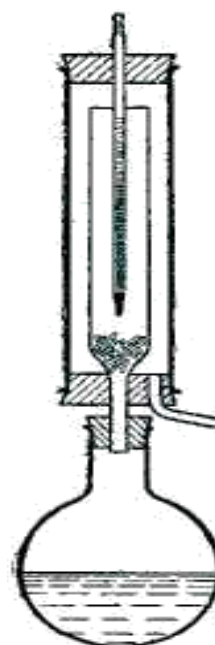


Рисунок 2.2 - прибор для проверки термометра

Капилляр (рис.2.1) прикрепляют к термометру при помощи отрезка резиновой трубки шириной в 1 мм. Столбик вещества должен находиться на уровне середины шарика термометра; резиновое кольцо должно охватывать верхний конец капилляра.

Термометр с капилляром при помощи пробки с прорезом укрепляют в пробирке, имеющей расширение в верхней части; эту пробирку вставляют, как показано на рис.2.1, в небольшую колбу. В колбу наливают вазелиновое масло. В случае необходимости вести нагревание до температуры выше 140 °С берут концентрированную серную кислоту. Так как горячая серная кислота может причинить тяжелые ожоги, то при работе с ней надо соблюдать осторожность (предохранительные очки!).

Прибор нагревают на сетке с небольшим пламенем горелки так, чтобы температура повышалась медленно. Если температура плавления вещества известна и определение производят с целью установления степени чистоты вещества, то сначала быстро нагревают прибор до температуры, лежащей примерно на 10 °С ниже ожидаемой температуры плавления; затем пламя горелки уменьшают и далее поднимают температуру очень медленно (не более чем на 1 °С в минуту).

Температурой плавления считается та температура, при которой замечается первое появление жидкой фазы. Если вещество чистое, то оно полностью плавится в пределах 0,5-1,0 °С.

Термометр, при помощи которого определяют температуру плавления, должен быть предварительно проверен, так как периодическое нагревание и охлаждение термометра приводит к смещению нулевой точки. Нулевую точку устанавливают, погружая термометр в смесь воды со льдом (полученным замораживанием дистиллированной воды). Точку, отвечающую температуре 100 °С, проверяют, помещая термометр в пары кипящей воды. Если атмосферное давление при этом отличается от 760 мм, то на каждые 10 мм вводят поправку в 0,37 °С. Точки вблизи 200 °С могут быть проверены помещением термометра в пары кипящего анилина (184,4 °С) или нафталина

(218 °С). Поправка на колебание атмосферного давления в случае анилина равна 0,51 °С, в случае нафталина 0,58 °С на каждые 10 мм.

Для проверки термометра помещением его в пары кипящей жидкости удобно пользоваться прибором, изображенным на рис.2.2.

Термометр дает правильные показания лишь в том случае, если весь столбик ртути нагрет до измеряемой температуры. В описанном выше приборе для определения температуры плавления это условие не соблюдается: ртутный столбик, находящийся над поверхностью жидкости, будет иметь более низкую температуру. Поэтому для установления истинной температуры плавления приходится вводить поправку в показания термометра.

Эту поправку находят по формуле:

$$Dt = kn(t_1 - t_2),$$

где: Dt - температурная поправка в °С; k - дифференциальный коэффициент расширения ртути в стекле; n - длина выступающая над жидкостью столбика ртути, выраженная числом градусов; t₁ - температура жидкости; t₂ - средняя температура выступающего столбика (определяется при помощи вспомогательного термометра, шарик которого прикладывают к середине выступающего ртутного столбика).

Величина k в пределах от 0 °С до 150 °С равна 0,000158, в пределах от 150 до 250 °С - 0,000160 и при 300 °С - 0,000164.

Результаты эксперимента приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Температура плавления исследуемых смол

№ смолы	T _{плавления} , °С
1	2
1	189
2	210
3	125

Продолжение таблицы 2.2

1	2
4	140
5	157
6	117
7	182
8	205
9	210

2.3.3 Определение молекулярной массы

Оборудование, приборы, реактивы:

камфора (чистая) по ГОСТ 1123-41

химический стакан на 250 мл по ГОСТ 25336-82

прибор для определения температуры плавления по ГОСТ 29224-91

Термометр по ГОСТ 28498-90

электроплитка по ГОСТ 14917-83

Весы аналитические по ГОСТ 24104-2001, не ниже 2-го класса точности, с погрешностью взвешивания не более 0,00025 г.

Проведение испытания:

Определяют массу пустого химического стакана. В сухой, чистый химический стакан точно взвешивают на аналитических весах с точностью до 4 знака 1 грамм исследуемой смолы и 10 грамм камфоры. Кратковременным нагреванием на электроплитке сплавляют оба вещества. Камфора частично возгоняется при этом процессе. Определяют массу химического стакана и сплава веществ, затем рассчитывают массу оставшейся камфоры в образце. Для определения молекулярной массы, используют именно это значение. Полученную массу растирают, набирают в капилляр для определения температуры плавления и уплотняют на дне слоем

высотой 3 – 5 мм. Нагревают прибор и отмечают температуры начала и конца плавления.

По полученным данным определяют молекулярную массу исследуемой смолы. Для этого используют следующую формулу:

$$Mr = \frac{K \times g_1 \times 1000}{G_1 \times \Delta t}, \text{ г/моль}$$

где g_1 – масса исследуемой смолы;

G_1 – масса камфоры;

K – константа (38,5);

Δt – разность температур плавления чистой камфоры и полученного сплава. ($T_{\text{пл}}$ камфоры = 180 °С).

Таблица 2.3 – Результаты определения молекулярных масс исследуемых смол

№ смолы	масса смолы, г	масса камфоры, г	Δt , °С	Молекулярная масса, г/моль
1	1,002	7,154	14	384,4
2	1,006	7,016	17	322,8
3	1,012	7,821	15	328,2
4	0,998	7,687	16	313,0
5	1,004	7,413	12	432,8
6	0,991	7,086	15	362,2
7	1,005	6,809	15	376,9
8	1,004	7,219	15	355,5
9	1,002	7,786	10	494,5

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 3.1 представлены характеристики полученных смол. Смолы под номерами 1 – 3, и 4 – 9, были синтезированы при одном и том же мольном соотношении фенола к уротропину. Другие отличия заключались в продолжительности синтеза, которое определялось по факту образования смолы, в использовании различных растворителей, и общем объеме загрузки компонентов.

Смола № 1 сильно отличается от вышеупомянутых продуктов количеством кислоты, добавленной в процессе синтеза, и соответственно отличается всеми другими показателями (например, смола остается жидкой).

Одним из дополнительных показателей смол с применением уротропина является мольное соотношение фенола к уротропину. Это обусловлено тем, что мольное отношение фенола к формальдегиду в данном случае является теоретическим, соответствующим полному разложению уротропина на формальдегид и аммиак, что не достигается при участии промежуточных продуктов разложения уротропина в виде фрагментов в структуре молекул смолы.

Таблица 3.1 Основные характеристики полученных смол

№ полученной смолы	порядок загрузки ¹	продолжительность	внешний вид
1	2	3	4
1	У, К, М/ИПС, Ф	3 часа	светло – коричневая, жидкая, прозрачная, твердая пленка
2	У, К, Ф, ИБС	1 час 10 мин	желто – оранжевая, матовая, твердая, не хрупкая
3	У, К, Ф, В	2 часа 15 мин	светло – желтая, глянцевая, твердая, хрупкая
4	У, К, Ф, В	55 мин	желто – коричневая, прозрачная, твердая, очень хрупкая
5	У, К, Ф, В	2 часа 5 мин	оранжевая, глянцевая, твердая, прочная

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4
6	У, К, Ф, М, В	2 часа 25 мин	светло – оранжевая, мутная, твердая, хрупкая
7	У, К, Ф, ИБС, В	6 часов 15 мин	желтая, твердая, глянцевая, покрыта белой пленкой, прочная
8	У, К, Ф, О-КС, В	6 часов	светло – желтая, яркая, твердая, прочная
9	У, К, Ф, АМС, В	7 часов 45 мин	желто – оранжевая, яркая, немного пластичная.

¹ – принятые здесь сокращения: У – уротропин; К – кислота; Ф – фенол; М/ИПС – растворитель (смесь метанола 84% и изопропилового спирта 16%); ИБС – изобутиловый спирт; В – вода; М – метанол; О-КС – орто – ксилол; АМС – амиловый спирт.

Рассмотрим полученные показатели более подробно.

В серии синтезов не прослеживается строгой зависимости продолжительности синтеза, порядка и объема загрузки на полученные свойства. Поэтому для наглядности приведена таблица 3.2, дополненная значениями мольного соотношения фенола и уротропина, средней молекулярной массой, аминного числа и температурой плавления.

Таблица 3.2 Описание мольных соотношений, M_r , а. ч. и $T_{пл}$

№ смолы	Растворитель ¹	Мольное соотношение фенол:формальдегид (фенол:уротропин)	А.ч., мгКОН/г	$T_{пл}$, °С	M_r , г/моль
1	2	3	4	5	6
1	М/ИПС	1 : 3 (2 : 1)	111,03	189	384,4
2	ИБС	1 : 3 (2 : 1)	-	210	322,8

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6
3	В	1 : 3 (2 : 1)	-	125	328,2
4	В	1 : 1,5 (4 : 1)	262,85	140	313,0
5	В	1 : 1,5 (4 : 1)	282,38	157	432,8
6	М/В	1 : 1,5 (4 : 1)	190,26	117	362,2
7	ИБС/В	1 : 1,5 (4 : 1)	264,58	182	376,9
8	О-КС/В	1 : 1,5 (4 : 1)	-	205	355,5
9	АМС	1 : 1,5 (4 : 1)	-	210	494,5

¹ – принятые здесь сокращения: У – уротропин; К – кислота; Ф – фенол; М/ИПС – растворитель (смесь метанола 84% и изопропилового спирта 16%); ИБС – изобутиловый спирт; В – вода; М – метанол; О-КС – орто – ксилол; АМС – амиловый спирт.

Полученные смолы имеют характеристики, близкие к лакокраскам. Исходя из этого, делаем вывод, что исследуемые рецептуры можно применять в лакокрасочной промышленности. Для данного вида производства важны следующие свойства: жесткость, глянец, твердость пленки, высокая молекулярная масса и температура плавления. Следуя этим требованиям, принимаем за наилучшие рецептуры – №5 и №7. Рецепт под №8 имеет высокую температуру плавления, но ее мы не можем признать лучшей, так как не происходит конденсация по бензольному кольцу и смола не заваривается до конца. Рецепт под №9, не смотря на высокую молекулярную массу, и температуру плавления, получилась комковатой и рассыпчатой. Так же она не растворима в растворителях, эти свойства не удовлетворяют поставленным требованиям для лакокрасочных смол, поэтому выбрать ее для промышленного производства будет не целесообразно.

4 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Материальный баланс

Для расчета материального баланса [33] опишем лабораторную методику синтеза модифицированных фенолформальдегидных смол.

Взвешивают расчетное количество уротропина, фенола, растворителя, воды и раствора кислоты. Уротропин и раствор кислоты последовательно загружают в круглодонную колбу, закрепленную на штативе с холодильником, затем добавляют фенол, растворитель и воду. Реакционную смесь нагревают до начала разложения уротропина, которое определяют по появлению аммиака в парах с помощью универсального индикатора. На протяжении синтеза следят за изменением цвета и вязкости реакционной массы. Об окончании реакции судят по уменьшению интенсивности выделения аммиака и (или) по мере конденсации и выпадения смолы.

По завершении синтеза реакционную массу переносят в открытую посуду во избежание застывания в колбе. Определяют массу компонентов и рассчитывают выход продукта.

На основе экспериментальных данных из лабораторной методики получения смолы рассчитаем состав реакционной массы и загрузку на 1 тонну.

Рецептура № 5

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности:

Уротропин (У) – 3,5 г;

Соляная кислота (HCl) – 0,145 г;

Фенол (Ф) – 9,4 г;

Вода (В) – 50 г

Общая загрузка компонентов составляет = 63,04 г (100%)

Масса реакционной смеси = 58,2 г (92,3 %)

Масса водно – органического слоя = 38 г (60,23 %)

Масса смолы = 20,2 г (32,18 %)

Исходя из загрузки компонентов в лабораторной методике, рассчитаем процентный массовый состав реагентов и продукта.

$$W\%(Y) = \frac{m(Y)}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{3,5}{63,04} \cdot 100\% = 5,55\%$$

$$W\%(Y) = \frac{m(\text{HCl})}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{0,145}{63,04} \cdot 100\% = 0,23\%$$

$$W\%(Y) = \frac{m(\Phi)}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{9,4}{63,04} \cdot 100\% = 14,91\%$$

$$W\%(Y) = \frac{m(B)}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{50}{63,04} \cdot 100\% = 79,31\%$$

Полученные результаты по компонентному составу сведены в таблице 4.1 материального баланса. Расчет произведен на 1 тонну чистого продукта.

Таблица 4.1 Материальный баланс рецептуры №5

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	кг/тонну	%, масс		кг	%, масс
Уротропин	172,6	5,55	Продукт	1000	32,18
HCl (конц.)	7,2	0,23	Водно-органический слой	1871,7	60,23
Фенол	463,8	14,91	Потери	238,7	7,68
Вода	2466,8	79,31			
Итого	3110,4	100	Итого	3110,4	100

Рецептура №7

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности:

Уротропин (У) – 3,5 г;

Соляная кислота (HCl) – 0,145 г;

Фенол (Ф) – 9,4 г;

Изобутанол (ИБТ) – 8,02 г;

Вода (В) – 40 г

Общая загрузка компонентов составляет = 61,07 г

Масса реакционной смеси = 55,4 г (90,72 %)

Масса водно – органического слоя = 37,2 г (60,91 %)

Масса смолы = 18,2 г (29,81 %)

Исходя из загрузки компонентов в лабораторной методике, рассчитаем процентный массовый состав реагентов и продукта.

$$W\%(Y) = \frac{m(Y)}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{3,5}{61,07} \cdot 100\% = 5,73\%$$

$$W\%(Y) = \frac{m(HCl)}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{0,145}{61,07} \cdot 100\% = 0,24\%$$

$$W\%(Y) = \frac{m(\Phi)}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{9,4}{61,07} \cdot 100\% = 15,4\%$$

$$W\%(Y) = \frac{m(ИБН)}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{8,02}{61,07} \cdot 100\% = 13,13\%$$

$$W\%(Y) = \frac{m(B)}{\sum m(\text{реагенты})} \cdot 100\% = \frac{40}{61,07} \cdot 100\% = 65,5\%$$

Полученные результаты по компонентному составу сведены в таблице 4.2 материального баланса. Расчет произведен на 1 тонну чистого продукта.

Таблица 4.2 Материальный баланс рецептуры №7

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	кг/тонну	%, масс		кг	%, масс
Уротропин	192,2	5,73	Продукт	1000	29,81
HCl (конц.)	8,1	0,24	Водно-органический слой	2043,3	60,91
Фенол	516,6	15,40	Потери	311,3	9,28
Изобутанол	440,4	13,13			
Вода	2197,3	65,50			
Итого	3354,6	100	Итого	3354,6	100

4.2 Тепловой баланс реактора

В основе уравнения теплового баланса любого процесса или аппарата лежит закон сохранения энергии, согласно которому количество теплоты ($\Sigma Q'$), поступающей в данный процесс, если в последнем нет превращения ее в другой вид энергии, равно количеству теплоты, выделяющейся при процессе ($\Sigma Q''$) [34].

$$\Sigma Q' = \Sigma Q''$$

$$\text{Или } \Sigma Q' - \Sigma Q'' = 0$$

При составлении теплового баланса необходимо, чтобы была учтена вся теплота как приходящая, как и уходящая в данном процессе: 1) теплота, которую приносят с собой входящие и выходящие продукты; 2) теплота, которая образуется за счет различных физических и химических превращений, если таковые актуальны в данном процессе (теплота химической реакции, теплота растворения, теплота плавления, возгонки, парообразования и пр.); 2) теплота, теряемая аппаратом в окружающую среду, и т. д. При этом необходимо отметить, что в уравнение теплового баланса входят, главным образом, следующие величины [35]:

в приход: а) теплота (Q_1), входящая в аппарат продуктов; б) теплота (Q_2) физических и химических превращений, протекающих в данном аппарате; в) теплота (Q_3), вносимая за счет посторонних веществ, не принимающих участия во время процесса (например, подогрев извне);

в расход: г) теплота (Q_4) выходящих из реактора продуктов; д) потери тепла (Q_5) в окружающую среду.

Таким образом, уравнение теплового баланса имеет следующий вид [35]:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$$

Расчет теплового баланса затруднен отсутствием данных о теплоемкости получаемого продукта и о теплоте реакции. Однако в ходе лабораторных исследований было определено, что для поддержания протекания процесса требуется подвод тепла.

Поэтому необходимо рассчитать количество теплоты, необходимой для нагрева сырья от 20 до 100°C.

Таблица 4.3 – Справочные значения теплоемкости для сырья [36,37].

Вещество	Теплоёмкость	
	При 20 °С, Дж/(кг* °С)	При 100 °С, Дж/(кг* °С)
Уротропин [36]	1370	1590
Фенол [37]	2351	2492
Соляная кислота [37]	2839	2800
Изобутанол [36]	2998	2998
Вода [37]	4200	4137

Сделаем некоторые преобразования для дальнейшего расчёта.

$$Q_{исх} + Q_T = Q_{кон} + Q_{п}$$

Принимаем тепловые потери в окружающую среду через стенку реактора: $Q_{п} = 0,05 Q_T$ (5% от расчетного количества теплоты, необходимой для обогрева)

Тогда уравнение примет вид:

$$Q_{\text{исх.}} + Q_{\text{T}} = Q_{\text{кон}} + 0,05 Q_{\text{T}}$$

1) Расчёт количества теплоты, необходимого для подогрева реагентов (по рецептуре № 5)

Перед нагревом

$$Q_{\text{исх}} = \sum Q_i,$$

где $Q_i = C_p \cdot m \cdot t$ – теплосодержание исходных веществ при 20°C

$$Q(\text{фенол исх}) = 2,492 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 463,8 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 23115,8 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{уротропин исх}) = 1,59 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 172,6 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 5488,7 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{вода исх}) = 4,2 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 2466,8 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 207211,2 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{HCl исх}) = 2,839 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 7,2 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 408,8 \text{ кДж}$$

Суммарное теплосодержание исходных реагентов:

$$\Sigma Q_{\text{исх}} = 23115,8 \text{ кДж} + 5488,7 \text{ кДж} + 207211,2 \text{ кДж} + 408,8 \text{ кДж} = 236224,5 \text{ кДж}$$

После нагрева в реакторе

$$Q_{\text{кон}} = \sum Q_i,$$

где $Q_i = C_p \cdot m \cdot t$ – теплосодержание исходных веществ при 100°C

$$Q(\text{фенол исх}) = 2,351 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 463,8 \text{ кг} \times 100 \text{ °C} = 109039,4 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{уротропин исх}) = 1,37 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 172,6 \text{ кг} \times 100 \text{ °C} = 23646,2 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{вода исх}) = 4,137 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 2466,8 \text{ кг} \times 100 \text{ °C} = 1020515,2 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{HCl исх}) = 2,8 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 7,2 \text{ кг} \times 100 \text{ °C} = 2016 \text{ кДж}$$

Суммарное теплосодержание нагретых реагентов:

$$\Sigma Q_{\text{кон}} = 109039,4 \text{ кДж} + 23646,2 \text{ кДж} + 1020515,2 \text{ кДж} + 2016 \text{ кДж} = 1155216,8 \text{ кДж}$$

Необходимо подвести теплоты для обогрева:

$$Q_{\text{T}} = \frac{1155216,8 - 236224,5}{0,95} = 967360,3 \text{ кДж}$$

При этом тепловые потери составят:

$$Q_{\text{п}} = 1000116,5 \times 0,05 = 48368 \text{ кДж}$$

Результаты расчета сведены в таблице 4.4

Таблица 4.4 – Тепловой баланс для рецептуры №5

Статья прихода	кДж	Статья расхода	кДж
Q _{исх.}	236224,5	Q _{кон}	1155216,8
Q _т	967360,3	Q _п	48368
Итого	1203584,8	Итого	1203584,8

2) Расчёт количества теплоты, необходимого для подогрева реагентов (по рецептуре № 7)

Перед нагревом

$$Q_{исх} = \sum Q_i,$$

где $Q_i = C_p \cdot m \cdot t$ – теплосодержание исходных веществ при 20°C

$$Q(\text{фенол исх}) = 2,492 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 516,6 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 25747,3 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{уротропин исх}) = 1,59 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 192,2 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 6112 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{изобутанол исх}) = 2,998 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 440,4 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 26406,4 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{вода исх}) = 4,2 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 2197,3 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 184573,2 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{HCl исх}) = 2,839 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 8,1 \text{ кг} \times 20 \text{ °C} = 459,9 \text{ кДж}$$

Суммарное теплосодержание исходных реагентов:

$$\Sigma Q_{исх} = 24290,5 \text{ кДж} + 5266,3 \text{ кДж} + 26406,4 \text{ кДж} + 184573,2 \text{ кДж} + 459,9 \text{ кДж} = 240996,3 \text{ кДж}$$

После нагрева в реакторе:

$$Q_{кон} = \sum Q_i,$$

где $Q_i = C_p \cdot m \cdot t$ – теплосодержание исходных веществ при 100°C

$$Q(\text{фенол исх}) = 2,351 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 516,6 \text{ кг} \times 100 \text{ °C} = 121452,7 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{уротропин исх}) = 1,37 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 192,2 \text{ кг} \times 100 \text{ °C} = 26331,4 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{изобутанол исх}) = 2,998 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 440,4 \text{ кг} \times 100 \text{ °C} = 132031,9 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{вода исх}) = 4,137 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°C} \times 2197,3 \text{ кг} \times 100 \text{ °C} = 909023 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{HCl исх}) = 2,8 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C} \times 8,1 \text{ кг} \times 100 ^\circ\text{C} = 2268 \text{ кДж}$$

Суммарное теплосодержание нагретых реагентов:

$$\Sigma Q_{\text{кон}} = 121452,7 \text{ кДж} + 26331,4 \text{ кДж} + 132031,9 \text{ кДж} + 909023 \text{ кДж} + 2268 \text{ кДж} = 1191107 \text{ кДж}$$

Необходимо подвести теплоты для обогрева:

$$Q_{\text{т}} = \frac{1191107 - 240996,3}{0,95} = 1000116,5 \text{ кДж}$$

При этом тепловые потери составят:

$$Q_{\text{п}} = 1000116,5 \times 0,05 = 50005,8 \text{ кДж}$$

Результаты расчета сведены в таблице 4.5

Таблица 4.5 – Тепловой баланс для рецептуры №7

Статья прихода	кДж	Статья расхода	кДж
$Q_{\text{исх.}}$	240996,3	$Q_{\text{кон}}$	1191107
$Q_{\text{т}}$	1000116,5	$Q_{\text{п}}$	50005,8
Итого	1241112,8	Итого	1241112,8

Исходя из таблиц 4.4 и 4.5, делаем вывод, что количество необходимой для обогрева реагентов энергии по двум рецептурам отличается незначительно. Это позволит использовать один реактор для обеих рецептур, с учетом того, что расчет поверхности теплообмена будет проводиться для максимального количества энергии.

4.3 Расчет площади теплообмена.

Реактор емкостного типа может обогреваться приварной рубашкой либо внутренним змеевиком.

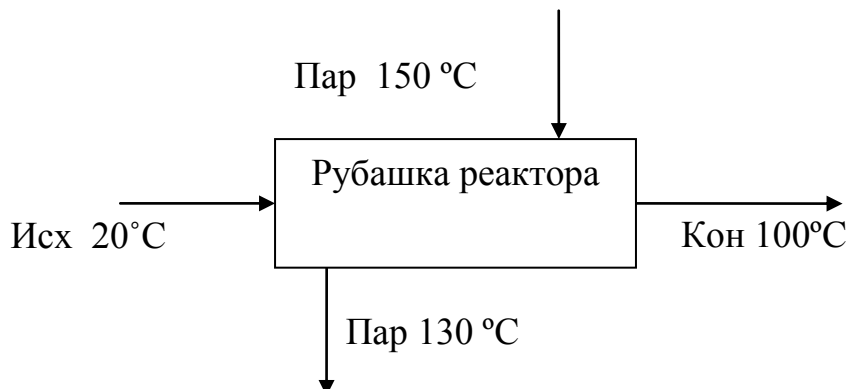
Площадь теплообмена зависит от количества передаваемой теплоты

Основное уравнение теплопередачи [38]:

$$Q = K * F * \Delta t_{\text{cp}}$$

В данном случае тепловая нагрузка определяется необходимостью подвода тепла для разогрева реакционной смеси.

$$Q_T = Q = K * F * \Delta t_{cp}$$



Найдем средние значение изменение температуры [38]:

Наибольшая разница температур

$$\Delta t_1 = 150^{\circ}C - 20^{\circ}C = 130^{\circ}C$$

Наименьшая разница температур

$$\Delta t_2 = 130^{\circ}C - 100^{\circ}C = 30^{\circ}C$$

Так как $130/30 > 2.5$, то для расчета берем среднее логарифмическое

$$\Delta t_{cp} = \frac{130 - 30}{\ln \frac{130}{30}} = 68,2^{\circ}C$$

Коэффициент теплопередачи принимаем из справочника

$K = 350 \div 400 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{град}$ (теплопередача от пара к органической жидкости)

Соответственно, площадь теплообмена составит:

$$F = \frac{Q}{K * \Delta t_{cp}} = \frac{1000116,5 \text{ КДж} / \text{ч} \times 10^3}{350 \text{ Вт} / \text{м}^2 \cdot \text{град} * 68,2^{\circ}C * 3600 \text{ с}} = 11,6 \text{ м}^2$$

4.4 Расчет реактора

1) Расчёт объёма реакционной смеси.

Для выбора стандартного реактора будем отталкиваться от ориентировочной годовой производительности для малотоннажного производства (от 1000 т/г).

Для перехода от массовой производительности к объемной рассчитаем V реакционной смеси на 1 тонну продукции. Это необходимо в дальнейшем для определения возможности загрузки реактора определенного объема.

Исходные данные для расчета:

1) производительность аппарата по загрузке G , кг/смену.

Так как мы отталкиваемся от годовой производительности малотоннажного производства (1000 т/г), рассчитаем, сколько продукции изготавливается за смену. Продолжительность смены выбираем 8 часов, так как за это время имеется возможность осуществить получение одной рецептуры – продолжительность синтеза от двух до шести часов, с учетом загрузки, нагрева, охлаждения и выгрузки продукта.

Рассчитаем количество рабочих смен в году:

1 месяц (30 дней) закладываем на чистку и плановый ремонт оборудования, соответственно, рабочих дней в году:

$$365 - 30 = 335$$

$$\text{Рабочих смен в году: } 335 \times 3 = 1005$$

Минимальная производительность для малотоннажного производства (от 1000 т в год): $1000 \text{ т} / 1005 \text{ смен} = 0,99 \text{ т/смена}$.

Принимаем за производительность 1000 кг/смену.

2) время цикла реактора τ , час.

τ рассчитываем как сумму $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6$

где τ_1 - время загрузки аппарата (0,25 часа);

τ_2 - время подготовки исходных веществ к реакции (0,5 часа);

τ_3 - время проведения химического процесса (6 часов);

τ_4 - время подготовки к выгрузке продукта (0,25 часа);

τ_5 - время выгрузки готового продукта (0,5 часа);

τ_6 - время подготовки реактора к очередному циклу (0,5 часа).

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6 = 0,25 + 0,5 + 6 + 0,25 + 0,5 + 0,5 = 8 \text{ часов}$$

3) коэффициент заполнения аппарата φ

Реактор заполняется не полностью. Исходя из этого, принимаем коэффициент заполнения равный 0,75.

4) плотность реагентов ρ , кг/м³

Плотность исследуемой смолы рассчитываем как аддитивную величину, т. е. как среднюю сумму плотностей фенола и уротропина.

$$\rho_{\phi}^{100} = 1003 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_y^{100} = 1270 \text{ кг/м}^3,$$

где ρ_{ϕ}^{100} - плотность фенола при 100 °С;

ρ_y^{100} - плотность уротропина при 100 °С.

Тогда плотность смолы при 100 °С:

$$\rho_{\phi\phi\phi}^{100} = \frac{\rho_{\phi}^{100} + \rho_y^{100}}{2} = \frac{1003 + 1270}{2} = 1136,5 \text{ кг/м}^3$$

Далее рассчитываем объем реакционной смеси на одну тонну продукта:

$$V_{\text{р.см.}} = \frac{1000}{\rho_{\phi\phi\phi}^{100}} = \frac{1000}{1136,5} = 0,88 \text{ м}^3$$

где $V_{\text{р.см.}}$ – объем реакционной смеси.

Выразим минимальную производительность для малотоннажного производства через объем:

$$1 \text{ т/смену} \times 0,88 \text{ м}^3/\text{т} = 0,88 \text{ м}^3/\text{смену}$$

С учетом коэффициента заполнения φ , минимальный объем реактора на 1 тонну в смену составит:

$$V_{\text{min}} = V/\varphi = 0,88 / 0,75 = 1,17 \text{ м}^3$$

Согласно ГОСТу 13372-78 принимаем объем реактора равный 1,25 м³.

Исходя из этого, рассчитаем годовую производительность производства:

$$V_{\text{реагентов}} = V_{\text{реактора}} \times \varphi = 1,25 \times 0,8 = 1 \text{ м}^3.$$

$$m_{\text{реагентов}} = V_{\text{реактора}} \times \varphi = \frac{1}{0,88} = 1,14 \text{ т/смену}$$

$$G = m_{\text{реагентов}} \times n_{\text{смен в год}} = 1,14 \times 1005 = 1145,7 \text{ т/год.}$$

4.5 Определение основных размеров аппарата

Используя найденный объем реактора, воспользуемся ГОСТом 9931-85 и определим основные размеры аппарата.

$$D = 1000 \text{ мм}$$

$$H = 1800 \text{ мм}$$

$$L = 1250 \text{ мм}$$

$$\text{Диаметр лопастей мешалки} = 620 \text{ мм}$$

$$\text{Высота лопастей мешалки} = 70 \text{ мм}$$

5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты загружаются в следующем порядке: 1) Уротропин, 2) Катализатор(HCl) 3) Фенол, 4) Растворитель (изобутанол), 5) вода, в емкости 5, 17, 1, 20 и 9 соответственно.

Уротропин, из емкости 5, проходит через шнековый питатель 6 и попадает на дозировочные весы 7, а затем, поступает в реактор 4. Шнековый питатель предназначен для дробления и размалывания слежавшихся комков уротропина.

Техническая или обратная вода поступает из общей линии через расходомер 8 в фильтр 9, который предназначен для её очистки от грубо дисперсных частиц. Далее вода через напорный бак 10 подается в реактор 4.

Соляная кислота подаётся в емкость 17, далее она проходит через фильтр 18 и напорный бак 19, а затем попадает в реактор 4.

Фенол подается в емкость 1, далее проходит через шнековый питатель 2, что исключает попадание в реактор больших комков вещества. Затем, фенол поступает на дозировочные весы 3, минуя которые, уже напрямую попадает в реактор периодического действия 4.

В случае использования рецептуры №7, изобутанол из емкости 20 проходит через напорный бак 21 и попадает в реактор 4.

Так как получаемая смола не вязкая, целесообразно использовать пропеллерную мешалку.

Снаружи реактор снабжен рубашкой, служащей для охлаждения и нагрева реакционной смеси путем подачи холодной воды и пара соответственно из специально выделенной линии.

С того момента, как все реагенты будут загружены в реактор, подается электрическое питание и процесс синтеза смолы можно считать начатым.

Время синтеза варьируется в зависимости от выбранной рецептуры от 2 до 6 часов.

Синтез проводится при температуре 100 °С. В процессе синтеза, пары реагентов конденсируются в холодильнике 11, и возвращаются в реакционную смесь. Выделяющийся в процессе реакции аммиак улавливается на гидрозатворе 22, на линии после холодильника 11.

При окончании синтеза, готовый продукт поступает в приемник 12. Продукт подается на гранулятор 13, где происходит спрессовывание смолы в небольшие гранулы. Затем, полученные гранулы по транспортеру 14 перемещаются до места выгрузки готового продукта.

Спроектированная технологическая схема для производства фенол – формальдегидной смолы представлена на рис. 5.1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения данной работы разработана технологическая схема производства поликонденсационных смол на основе уротропина и фенола.

Разработана лабораторная методика получения смолы с использованием разных растворителей и при разных мольных соотношениях реагентов. Проведен анализ технических свойств полученных продуктов. Выбраны две рецептуры для разработки технологической схемы. Произведены расчёты материальных и тепловых балансов, выбран тип реактора. Спроектирована технологическая схема производства для выбранных рецептур.

Представленная технологическая схема позволяет осуществлять быстрый переход между рецептурами и обеспечивает общую производительность порядка 1500 тонн в год.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Феноло-альдегидные смолы, Российский энциклопедический словарь, глав. ред. А. М. Прохоров. — М.: «Большая российская энциклопедия», 2000. — Книга 2. — 663 с.
2. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. – Профессия, 2004. – 464 с.
3. Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака, 2 изд., М., 1976 – 608 с.
4. Сорокин М.Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А., Химия и технология пленкообразующих веществ, М., 1981 – 446 с.
5. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. – М: Советская энциклопедия, т. 1, 1972 – 1224 с.
6. Николаев А.Ф. “Синтетические полимеры и пластические массы на их основе”, изд. 2-е, “Химия”, М., 1966 – 768 с.
7. Лившиц М. Л., Пшиялковский Б. И. Лакокрасочные материалы: Справочное пособие. – М./Химия, 1982 – 55с.
8. Иванов Е.С., Алиев Д.Р., Егоров В.В. – ЖПХ, 1981. т. 54, № 10, с. 2337— 2339.
9. M. Caulfield, M. Looney, R. Pittard and D. Solomon // Polymer 1998, Vol. 39 No. 25, pp. 6541–6548.
10. X. Zhang and D. Solomon // Chem. Mater. 1999, 11, 384-391с.
11. Eliton S. de Medeiros, Josef A. M. Agnelli, K. Joseph, Laura H. de Carvalho, Luiz H. C. Mattoso// Curing behavior of a novolac- phenolic resin analyzed by differential scanning calorimetry, 2003, 10 с.
12. X. Zhang, M. Looney and D. Solomon // The chemistry of novolac resins: 3. C¹³ and N¹⁵ n.m.r. Studies of curing with hexamethylenetetramine, Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne, Parkville, VIC 3052, Australia, 1997, 12 с.

13. Jintao Wan, Songsong Wang, Cheng Li, Dapeng Zhou, Jianguo Chen, Zheng Liu, Hong Fan, Bo-Geng Thermochemica Acta (2012) 32– 41 с.
14. M. Looney and D. Solomon // Aust. J. Chem. 1995.- 48, 323-331 с.
15. T. Dargaville, P. de Bruyn, A. Lim, M. Looney, A. Potter, D. Solomon and Xiaoqing Zhang // Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry. 1997.- 35, 1389-1398 с.
16. Xiaoqing Zhang, M. Looney, D. Solomon and A. Whittaker // Polymer. 1997.- V. 38, N. 23, 5835-5848 с.
17. P. de Bruyn, L. Foo, A. Lim, M. Looney and D. Solomon // Tetrahedron. 1997.- V. 53, N. 40, 13915-13932 с.
18. Xiaoqing Zhang, A. Potter and D. Solomon // Polymer. 1998.- V. 39, N. 2, 399-404 с.
19. Xiaoqing Zhang and D. Solomon // Polymer. 1998.- V. 39, N. 2, 405-412 с.
20. Xiaoqing Zhang, A. Potter and D. Solomon // Polymer. 1998.- V. 39, N. 10, 1957-1966 с.
21. Xiaoqing Zhang and D. Solomon // Polymer. 1998.- V. 39, N. 24, 6153-6162 с.
22. A. Lim, D. Solomon and Xiaoqing Zhang // Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry. 1998.- 37, 1347-1355 с.
23. C. Pryde // Polymer Chemistry, 1989, Vol. 27, 711-724 с.
24. Воробьев В. А., Андрианов Р. А., «Технология полимеров», учебник для вузов, изд. 2-е перераб. – М.: Высшая школа, 1980 – 303 с.
25. Горбунова Т.К., Туркина С. П. Производство фенол-формальдегидных смол. М.: Химия, 1982 – 265 с.
26. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.:Химия, 1983 – 769 с.
27. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров Том1, 1984 – 375 с.

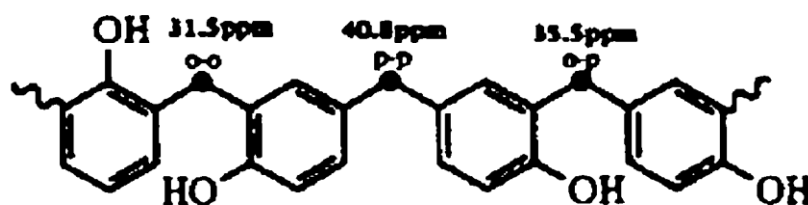
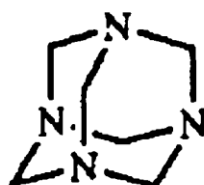
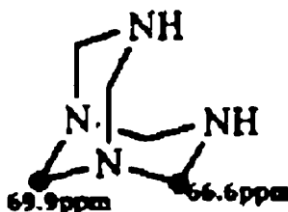
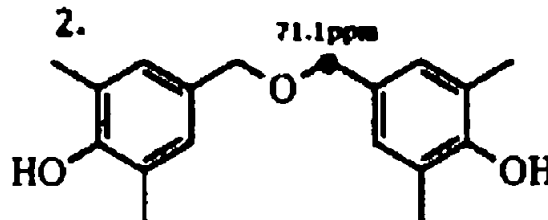
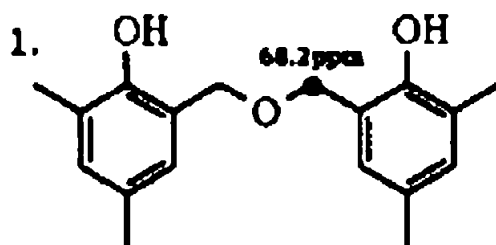
28. Миндлин С.С. «Технология производства полимеров и пластических масс на их основе», Издательство «Химия», 1973. – 245с.
29. В. П. Кондратьев, В. И. Кондращенко, В. Е. Шредер. Синтетические смолы в деревообработке – СПб, 2015 – 168 с.
30. Л. А. Кузьмина. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. Под ред. И. Л. Кнунянца. 1988 – 865 с.
31. URL: <http://roman.by/r-83568.html>
32. Кондауров Б.П. Общая химическая технология: Учеб. Пособие для студ. высш. Учеб. Заведений / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 336 с.
33. Бесков В.С. Общая химическая технология Учебник для вузов - М.: Академкнига, 2005. - 452 с.
34. Алексеев Г. Н., Преобразование энергии, М., 1966 – 240 с.
35. Грошева Л. П. Учебное пособие «Принципы составления энергетического (теплового) баланса и тепловые расчеты химико-технологических процессов». – НГУ, 2006 – 14 с.
36. Мищенко К.П., Равделя А.А. Краткий справочник физико – химических величин, Л.:Химия, 1974. – 200с.
37. Перри Дж. Справочник инженера – химика, Издательство «Химия», 1969. – 640с.
38. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии, Л.: Химия, 1987. – 576 с.

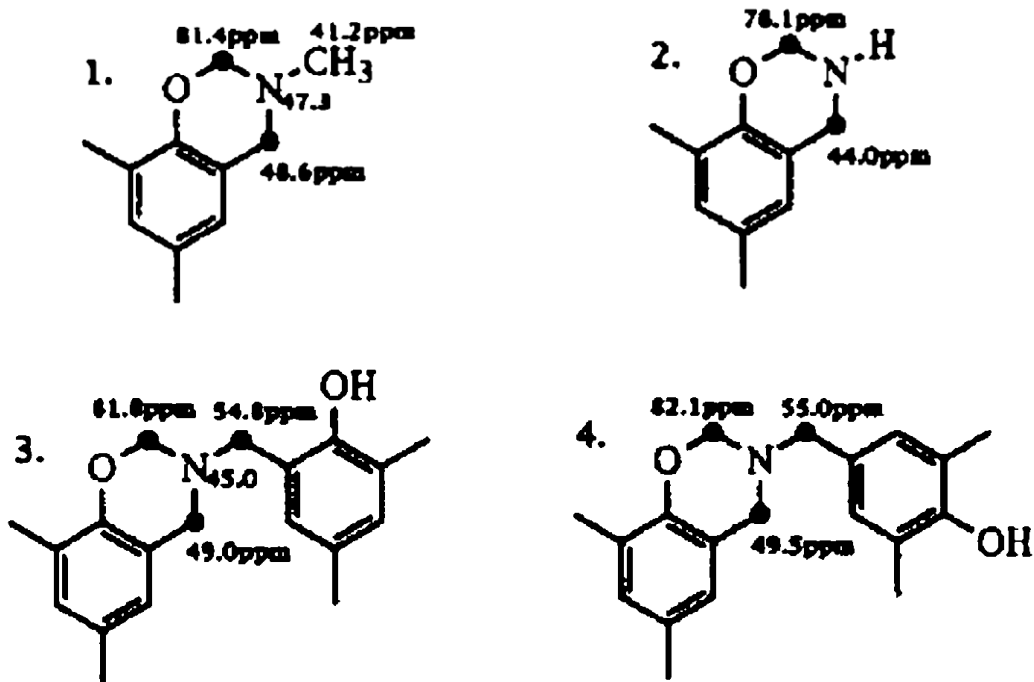
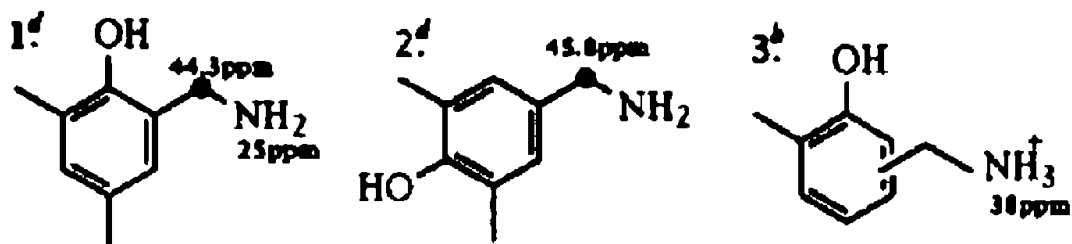
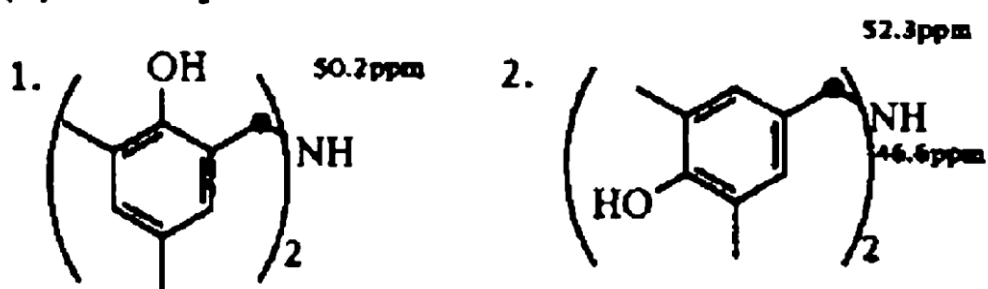
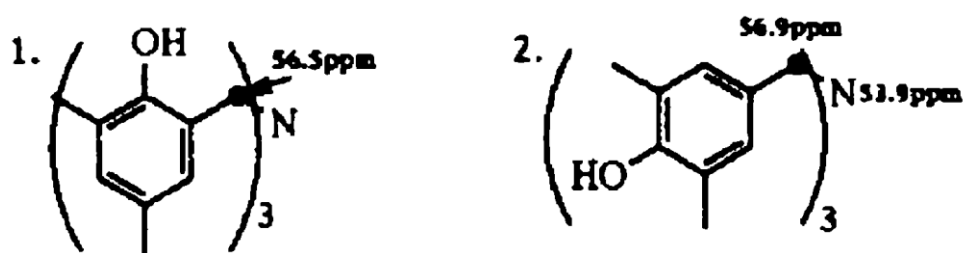
ПРИЛОЖЕНИЕ

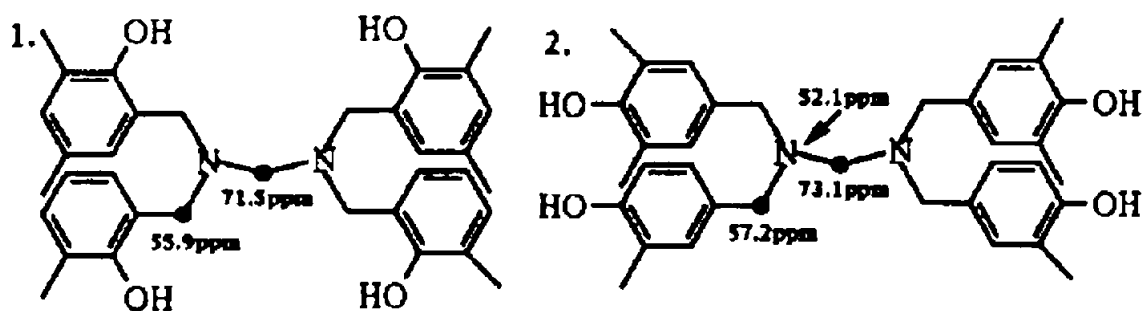
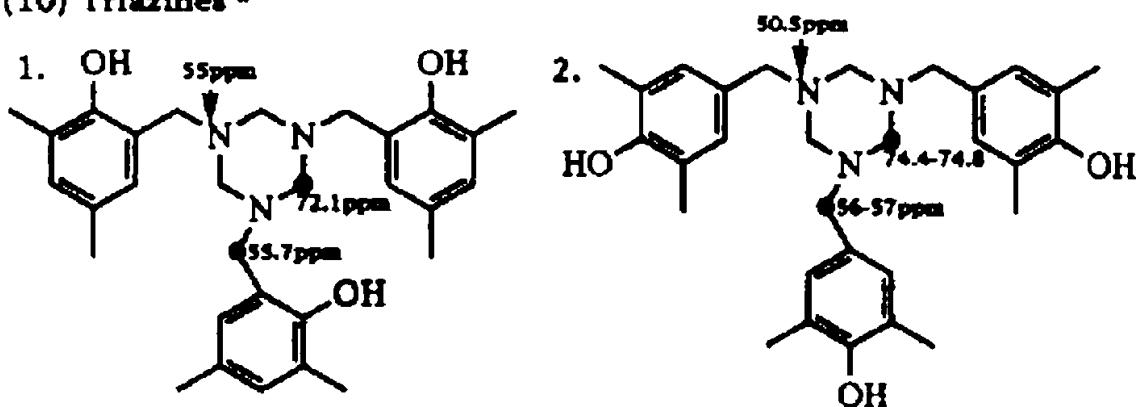
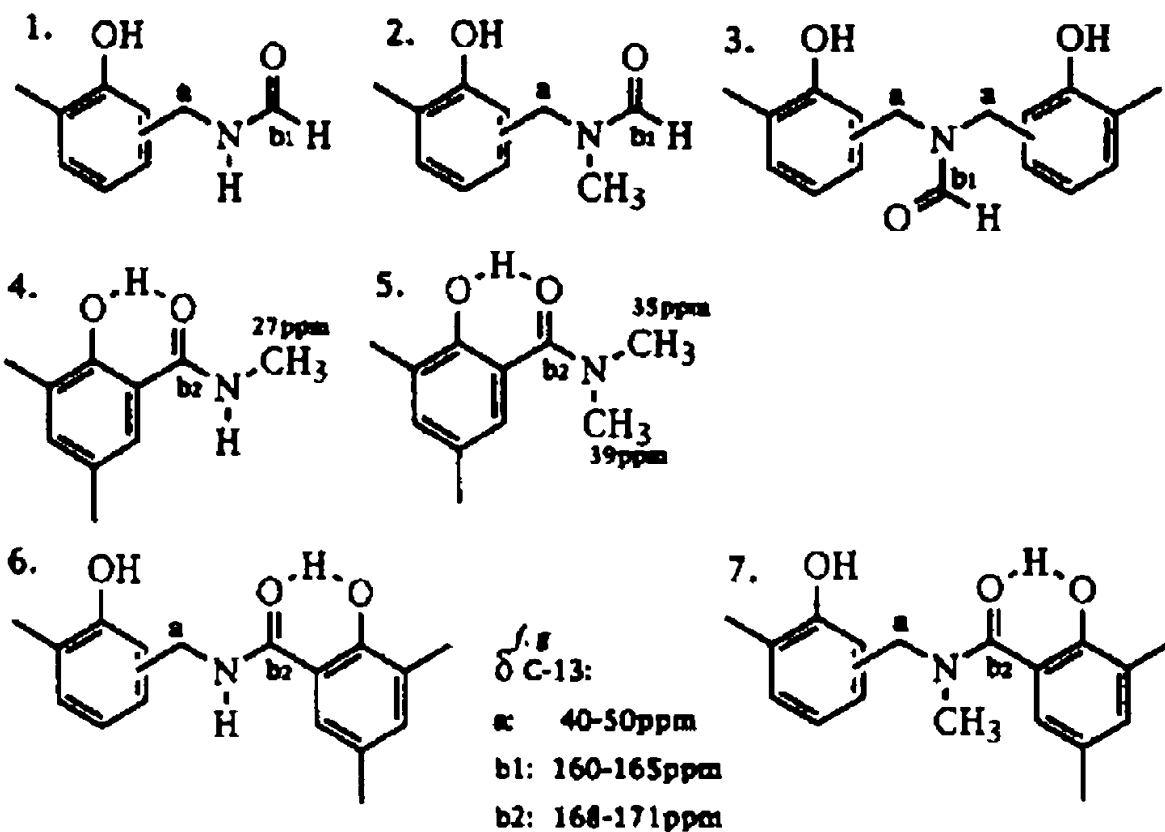
Приложение А

Структура промежуточных звеньев смолы из работы Хатфилда и

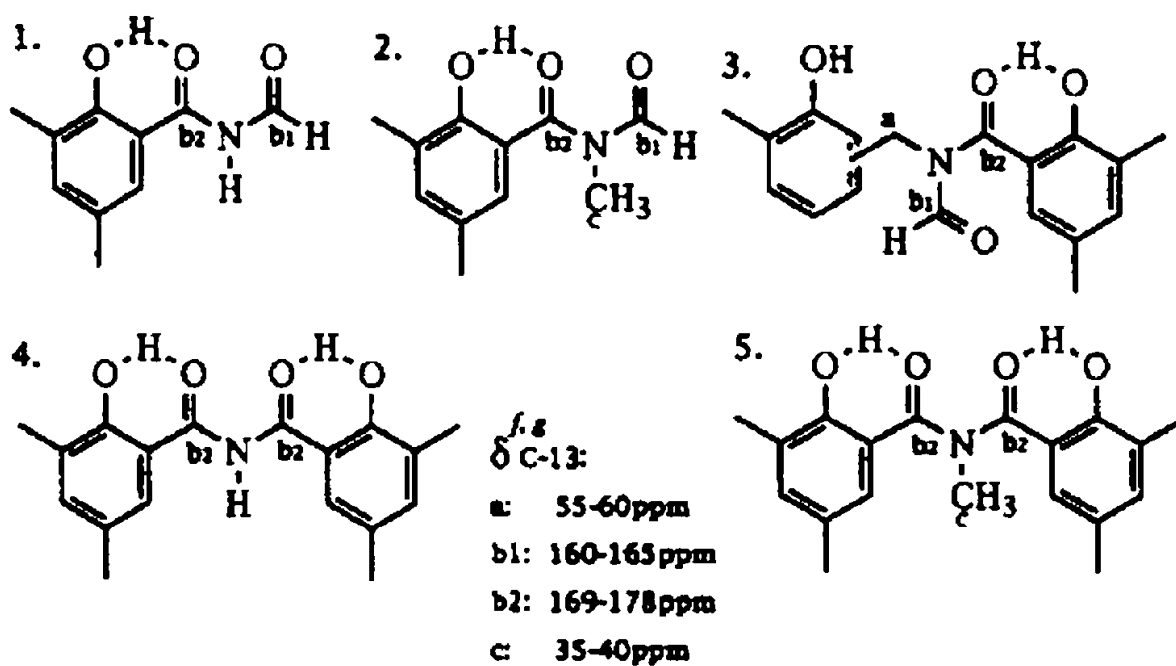
Масьеля [12]

(1) Novolac^a(2) Hexamethylenetetramine (HMTA)^b δ_{N-15} : 44.0 ppm δ_{C-13} : 74.5 ppm(3) 1,3,5,7-tetrazabicyclo[3,3,1]nonane^b(4) Ethers^c

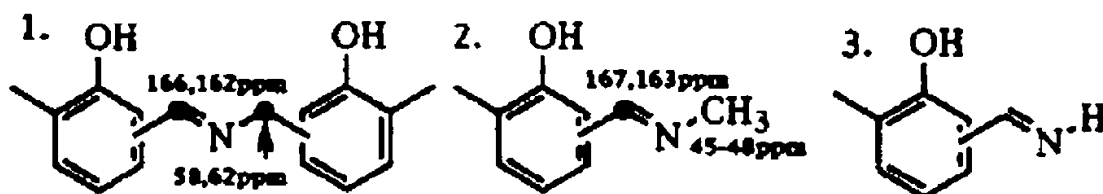
(5) Benzoxazines ^d(6) Benzylamines ^d(7) Dibenzylamines ^d(8) Tribenzylamines ^d

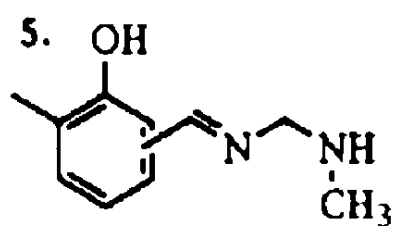
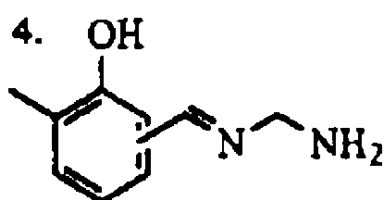
(9) Diamines^d(10) Triazines^d(11) Amides (δ_{N-15} : 110-130ppm)

(12) Imlides (δ_{N-15} : 145-155ppm)

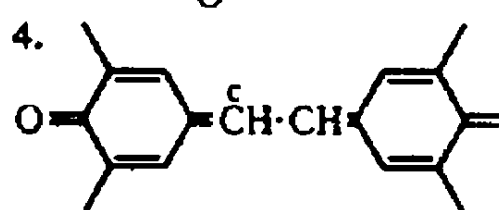
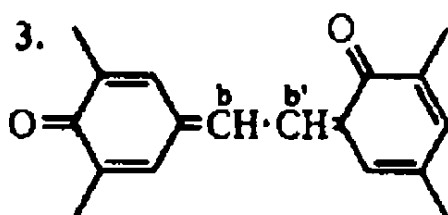
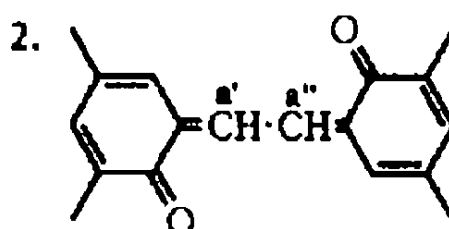
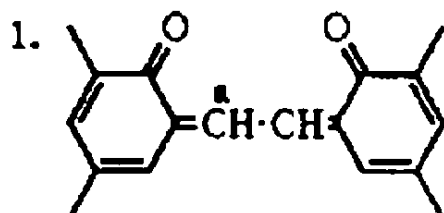


(13) Imines ^{f.s.} (δ_{N-15} 290-350ppm)



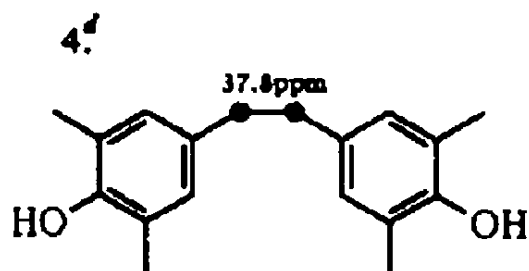
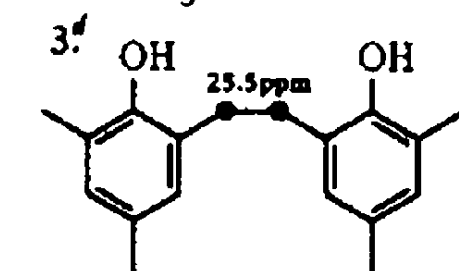
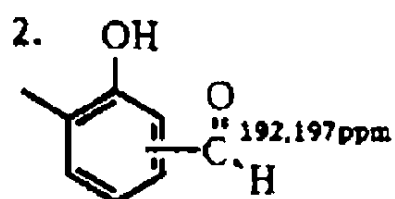
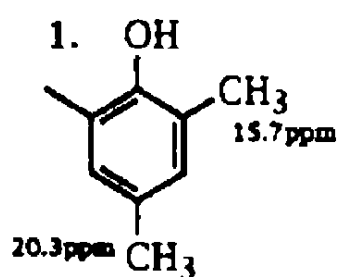


(14) Stilbenequinones ^a



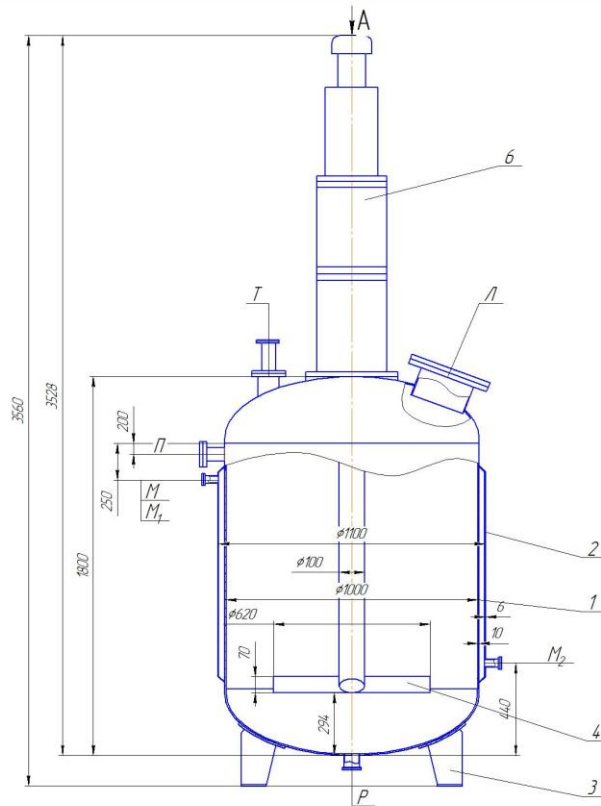
δ_{C-13} : a-c, 145-155ppm

(15) Others



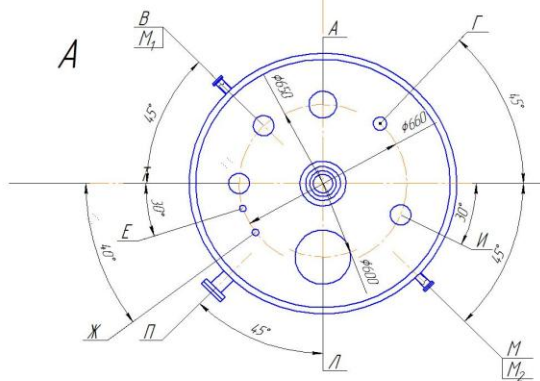
Приложение Б

Реактор для производства фенол – формальдегидной смолы на основе уротропина и фенола

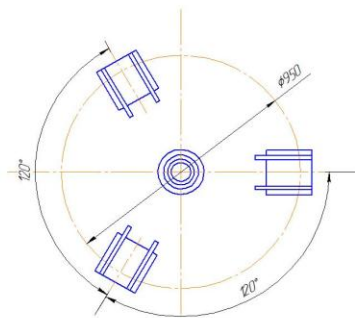


Обозначение	Назначение	Условный проход
A	Для входа продукта	200
Б	Технологический	100
B	Технологический	100
Г	Для предварительного клапана	100
Т	Труба перекачивания	100/150
Е	Резервный	50
Ж	для манометра	50
И	Для манометра	150
Л	Лож	400
М, М ₁	Для входа теплоносителя	50
М ₂	Для выхода теплоносителя	50
П	Для перекачивания продукта	100
Р	для выхода продукта	100

Параметры	В аппарате
Назначение	Производство фенол-формальдегидной смолы
Расчетное давление	0,2 МПа
Рабочее давление	0,1 МПа
Испытательная среда и продолжительность испытаний	Смесь уротропина, фенола, воды и изодурана. От 2 до 6 часов
Расчетная температура	100 °С
Плотность рабочей среды	1196,5 кг/м ³
Объем аппарата	1,25 м ³
Особенности среды	Агрессивная
Величина прибавки на коррозию	5 мм
Материал реактора	ВСт3сп



Расположение опор



- Технические требования
- Изготовление и приемку аппарата производить согласно ТУ 26-02-942-82
 - Аппарат подлежит регистрации в органах Госгортехнадзора
 - Размеры для справок
 - Неуказанные предельные отклонения размеров Н16, Н16
 - Покрытие наружных металлических неокрашенных поверхностей аппарата (резьбовые части, гайки, шпильки, пробки) пушечная эмаль ПЭМ ГОСТ 19537-83
 - Покраска – краска серофосфатная ГОСТ 5631-79
 - Материал деталей реактора Ст3сп
 - Материал прокладок – паранит ПРН-1
 - Действительное расположение штуцеров см. на схеме

Поз.	Обозначение	Наименование	кол.	Масса Т.шт.	Наименование и Присоединение материала
1		Корпус аппарата	1		ВСт3сп
2		Рубашка	1		ВСт3сп
3		Шпилька	3		ВСт3сп
4		Мешалка	1		ВСт3сп
5		Днище эллиптическое	2		ВСт3сп
6		Двигатель	1		

Изм.	Дата	№ докум.	Подп.	Испол.	Исполнитель	Диаг.	Масштаб	Материал
1					Реактор для производства фенол-формальдегидной смолы на основе уротропина	1:15	5	175-0201
2								41

Лист 1 из 1
 Стр. 1 из 1
 175-0201-01