

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
(институт, факультет)
Химия, химические процессы и технологии
(кафедра)
18.04.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)
«Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза»
(направленность)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: «РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ПРОЕКТА
УСТАНОВКИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ЦИКЛОГЕКСАНОНФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ»

Студент (ка)	<u>Е.Ю. Коротченко</u> (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)
Научный руководитель	<u>к.х.н., доцент, П.А. Глухов</u> (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)

Руководитель магистерской
программы д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)
« _____ » _____ 20 _____ г.

Допустить к защите
заведующий кафедрой
«Химия, химические процессы и технологии»,
Д.х.н., проф. Г.И. Остапенко
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)
« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы по вопросу интенсификации процессов в производстве синтетических смол	9
1.1 Поликонденсационные смолы на основе формальдегида	9
1.1.1 Карбамидоформальдегидные смолы.....	10
1.1.2 Меламиноформальдегидные смолы.....	12
1.1.3 Фенолоформальдегидные смолы.....	13
1.1.4 Циклогексанонформальдегидные смолы	14
1.2 Разложение уротропина.....	15
1.3 Реакция конденсации.....	17
1.4 Реакции присоединения по карбонильной группе	19
1.5 Ближайшие промышленные аналоги	21
1.6 Патентный обзор	22
1.7 Модифицированные циклогексанонформальдегидные смолы.....	27
Глава 2. Описание аппаратурно-технологических схем производства смол	31
2.1 Методы синтеза новолачных смол на производстве.....	31
2.2 Синтез циклогексанонформальдегидных смол в лабораторных условиях	37
2.3 Технологическая схема промышленного производства циклогексанонформальдегидной смолы.....	43
2.4 Методы исследования смол	70
2.4.1 Эбуллиоскопический метод для определения молекулярной массы смолы	70
2.4.2 Определение аминного числа, характеризующего содержание амино – и иминогрупп	72
2.5 Материальный баланс.....	73
Глава 3. Экономическая эффективность производства циклогексанонформальдегидных смол с использованием уротропина	76
3.1 Характеристика сырья	76

3.2 Оценка экономической эффективности использования уротропина	79
Глава 4. Безопасность и экологичность проекта.....	82
4.1 Описание рабочего места, оборудования и выполняемых технологических операций.....	82
4.2 Идентификация опасных и вредных производственных факторов	84
4.3 Воздействие производственных факторов на организм работающего	85
4.4 Мероприятия по разработке безопасных условий труда на производстве	85
4.5 Обеспечение электробезопасности на производстве	87
4.6 Обеспечение пожарной безопасности на производстве	88
Заключение	90
Список использованных источников	91

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации. Формальдегидные смолы — это синтетические смолы, относящиеся к классу поликонденсационных смол. Они могут быть твёрдыми или жидкими, в зависимости от технологии получения, что существенно влияет на свойства и области применения этих смол.

Формальдегидные смолы нашли широкую область применения, а именно: пластические массы, синтетические клеи, лаки, герметики, выключатели, тормозные накладки, подшипники.

Разнообразие формальдегидных смол обуславливается вторым конденсирующим агентом. Наибольшее распространение получили карбаминоформальдегидные, меламиноформальдегидные и фенолоформальдегидные смолы. Существуют смолы, не выпускающиеся в больших количествах, но находящих особое применение в специализированных областях промышленности. К таким смолам относятся, например, циклогексанонформальдегидные смолы.

Одной из основных проблем всех видов формальдегидных смол является токсичность исходных реагентов и отходов из-за использования в качестве основного реагента водного раствора формальдегида.

С 1 января 2016 года вступили в силу новые положения Федеральных законов N 7-ФЗ от 10.01.2002 г. "Об охране окружающей среды" (в редакции от 29.12.2015 г.) и N 89-ФЗ от 24.06.1998 г. "Об отходах производства и потребления" (в редакции от 29.12.2015 г.), определившие ряд кардинальных изменений в экологическом законодательстве.

В них исчерпывающе определен перечень видов негативного воздействия на окружающую среду, за которые природопользователи должны вносить плату (статья 16 Федерального закона N 7-ФЗ от 10.01.2002 г. "Об охране окружающей среды" (в редакции от 29.12.2015 г.):

- выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух стационарными источниками;

- сбросы загрязняющих веществ в водные объекты;

- размещение отходов.

Для уменьшения негативного воздействия на окружающую среду предлагается способ получения циклогексанонформальдегидной смолы на основе уротропина (как источника формальдегида).

Цель и задачи исследования. Цель работы – разработка и проектирование промышленного производства циклогексанонформальдегидных смол с использованием уротропина.

Поставленная в работе цель включала решение следующих задач:

- Разработка технологического процесса получения смол, разработка аппаратурно-технологической схемы производства.

- Проектирование технологической схемы промышленного производства циклогексанонформальдегидных смол с использованием уротропина, а также монтажные чертежи.

- Сокращение количества токсичных веществ, как в готовом продукте, так и в отходах производства.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является установка по промышленному получению циклогексанонформальдегидных смол. Особый интерес представляет получение смол конденсацией циклогексанона с продуктами разложения уротропина.

Перспективным направлением в промышленном производстве формальдегидных смол является уменьшение количества выбросов свободного формальдегида в атмосферу и водные стоки. Разработана технология промышленного получения смолы с пониженным содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, уменьшение токсичности конечного продукта.

Предметом исследования является способ промышленного получения циклогексанонформальдегидной смолы, получаемой конденсацией циклогексанона с продуктами разложения уротропина, участвующих в связывании непрореагировавшего формальдегида.

Новизна исследований

Показана принципиальная возможность использования уротропина в качестве источника формальдегида в реакции конденсации с циклогексаноном.

Предложена технологическая схема производства смолы периодическим способом, позволяющая получать твердые или жидкие смолы.

Предложены компоновочные решения установки по производству циклогексанонформальдегидной смолы.

Показано снижение токсичности водных стоков и выбросов в атмосферу.

Проведено обоснование экономической эффективности производства циклогексанонформальдегидной смолы.

Методы проведения исследования. Изучены и проанализированы литературные данные. Проведен патентный поиск по выбранной теме. Разработана методика оценки возможности использования уротропина в качестве сырья для производства циклогексанонформальдегидной смолы.

Проведен лабораторный синтез циклогексанонформальдегидной смолы, на основе уротропина в лаборатории кафедры института химии и инженерной экологии. Определены физико-химические показатели получаемой смолы. Проведены лабораторные исследования с применением современных методов анализа веществ.

Проработаны известные технологические решения в области производства ближайших аналогов – формальдегидных смол.

Теоретическая, научная, практическая значимость полученных результатов.

Применение в качестве модификатора уротропина позволяет уменьшить токсичность получаемого продукта и водных стоков, а также позволяет получать смолы с различным набором свойств.

Предложена технологическая схема, позволяющая производить широкий ассортимент твердых или жидких смол.

Спроектирована установка промышленного получения циклогексанонформальдегидной смолы.

Научная обоснованность и достоверность. Исследования проводились с применением современных методов лабораторного анализа. В основу исследований положены физико-химические и теплотехнические характеристики известных циклогексанонформальдегидных смол.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту.

Стандартные методы производства циклогексанонформальдегидных смол не позволяют в полной мере обеспечить снижение негативного воздействия на окружающую среду.

Основным направлением модификации производства циклогексанонформальдегидных смол предложен метод, в котором в качестве источника формальдегида использован уротропин.

Предложена технологическая схема производства твёрдых и жидких смол периодическим способом.

Показана принципиальная возможность получения твердых смол без образования сточных вод с повышенным содержанием формальдегида.

Показано сокращение затрат на очистку водных стоков за счёт снижения содержания вредных веществ.

Обоснована экономическая эффективность производства циклогексанонформальдегидных смол.

Апробация результатов диссертации.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях ООО «Тольяттиазот» - Тольятти, 2015 год; «Студенческие дни науки в ТГУ» – Тольятти, 2016 год.

Опубликованность результатов.

Опубликована статья в журнале «Вестник научных конференций» №12 – Тамбов, 2016 год.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка использованных источников. Работа изложена на 96 страницах, содержит 29 рисунков, 6 таблиц, библиографию из 69 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ВОПРОСУ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ

1.1 Поликонденсационные смолы на основе формальдегида

Наиболее известные виды смол на основе формальдегида:

1. Карбаминоформальдегидные смолы - продукты конденсации формальдегида с карбамидом (мочевиной). Область применения: мебельная промышленность, в частности при производстве древесно-стружечных плит [1, 2].

2. Меламиноформальдегидные смолы – термореактивные олигомерные продукты поликонденсации меламина $C_3H_6N_6$ с формальдегидом. Они нашли свое применение в качестве связующих при производстве аминопластов (пресспорошков, прессматериалов, декоративных бумажнослоистых пластиков, асбопластиков, искусственного мрамора), для пропитки бумаги, картона и тканей для получения ими водостойких свойств, а также несминаемости и снижения усадки [2, 3].

3. Фенолоформальдегидные смолы. Используются для получения фенолформальдегидные пластмассы, добавляя различные наполнители. Они применяются в качестве: шарикоподшипников, шестерней и тормозных накладок для машин. Возможно его использование в качестве электроизоляционного материала в радио- и электротехнике. Применяют для изготовления деталей больших размеров: телефонные аппараты, электрические контактные платы. Известно использование фенолформальдегидных смол в качестве клеящего агента для склеивания пенополистерольных плит в литейном производстве [1, 4].

4. Циклогексанонформальдегидные смолы.

Смолы на основе формальдегида и циклогексанона находят специализированное промышленное применение в качестве компонента лаков, красок, грунтовок [5, 6, 7].

Далее рассмотрим более подробно отдельные виды смол.

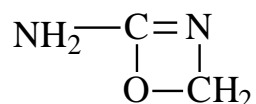
1.1.1 Карбаминоформальдегидные смолы

Возможно получение разнообразных продуктов реакции, путем конденсации карбамида с формальдегидом в зависимости от условий проведения реакции: времени реакции, температурного режима, соотношения реагентов и pH среды [2].

При соблюдении соотношений исходных реагентов возможно образование моно- и диметилмочевины $(\text{NHCH}_2\text{OH})_2\text{CO}$ протекает в слабощелочных и нейтральных средах ($\text{pH} = 7 \div 8$). Диметилмочевина может быть получена при конденсации монометилмочевины и формальдегида. В сильнощелочной среде ($\text{pH} = 11 \div 13$) протекает реакция образования монометилмочевины $\text{H}_2\text{N-CO-NH-CH}_2\text{-OH}$.

Для данных реакций определяющую роль играют концентрация реагентов и температурный режим. Равновесие данных реакций не зависит от pH среды.

Образующуюся метилолмочевину, в результате взаимодействия в сильноокислой среде $\text{pH} \leq 3$ карбамида с формальдегидом, подвергают дегидратации, образуя метиленмочевину.

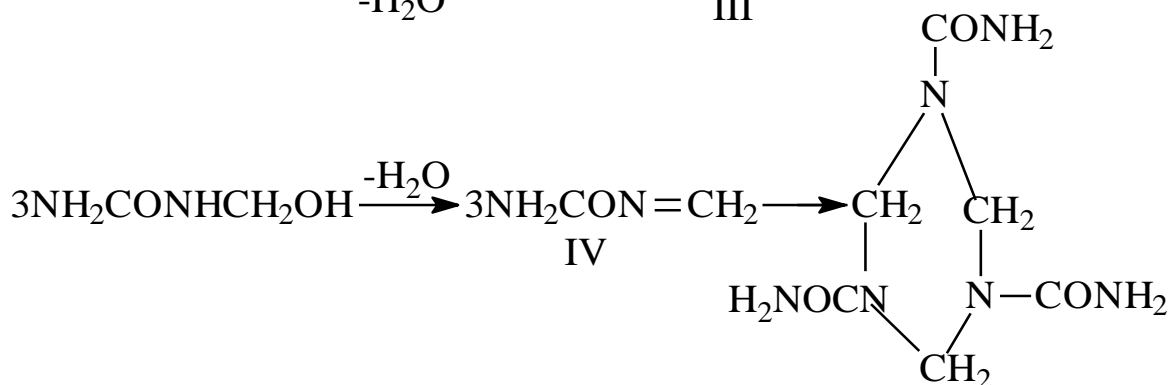
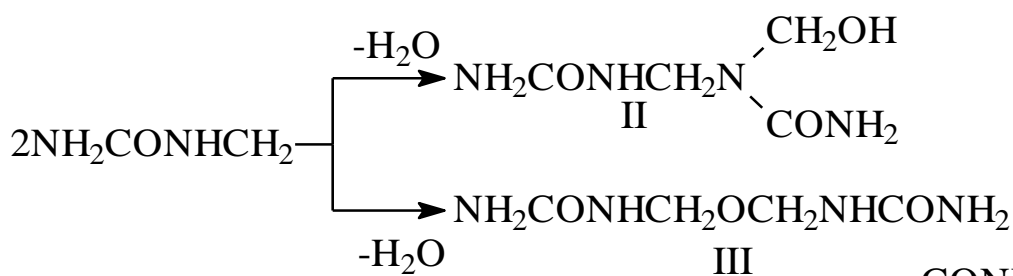
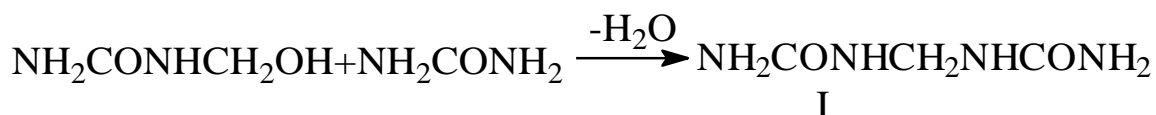


При протекании реакции метилмочевина подвергается превращению в полиметиленмочевину – $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O})_n$. Данное вещество имеет аморфное строение, неплавкие и нерастворимые продукты, которые не имеют практической значимости.

Таким образом, необходимо подобрать такие условия проведения синтеза карбаминоформальдегидных смол, чтобы конечными продуктами реакции являлись метилольные производные мочевины.

Моно- и диметилолмочевины представляют собой кристаллические вещества белого цвета, которые растворяются в метаноле и воде;

температура плавления первого равна 111 °С (из этилового спирта), второго – 121 ÷ 126 °С (из 80% этилового спирта). При нагревании безводных моно- и диметилмочевин протекает полимеризация с образованием полиметиленмочевины – полностью нерастворимый продукт: для монометилмочевин при температуре около 100 °С, для диметилмочевины – свыше 140 °С. Метилмочевина способна к дальнейшим реакциям в водных слабо кислых растворах (pH = 4.5 ÷ 6.0). Конечными продуктами реакции при этом являются метилен-бис-амида (I), метилолметилен-бис-амида (II) или простой эфир (III) и азометилена (IV), который мгновенно тримеризуется

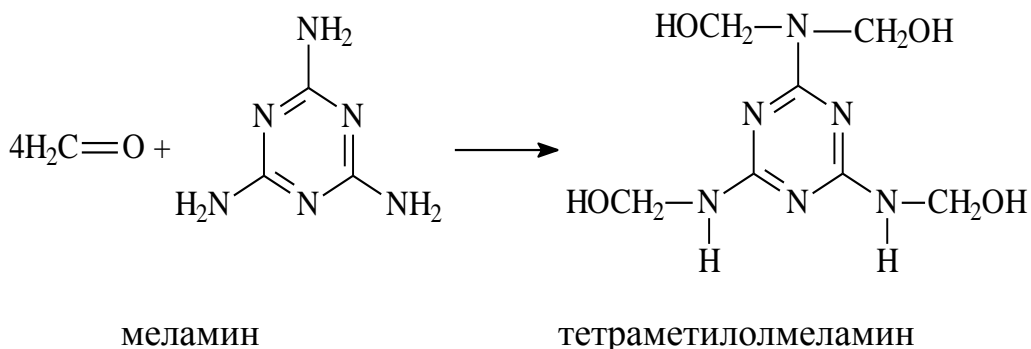


Скорость протекания гомополикондексации для диметилмочевины, при данных условиях, очень низка. Результатом реакции является взаимодействие мочевины с монометилмочевиной.

Реакция образования карбамидоформальдегидных смол бимолекулярна. Константа скорости реакции пропорционально концентрации водородных ионов [2, 8].

1.1.2 Меламиноформальдегидные смолы

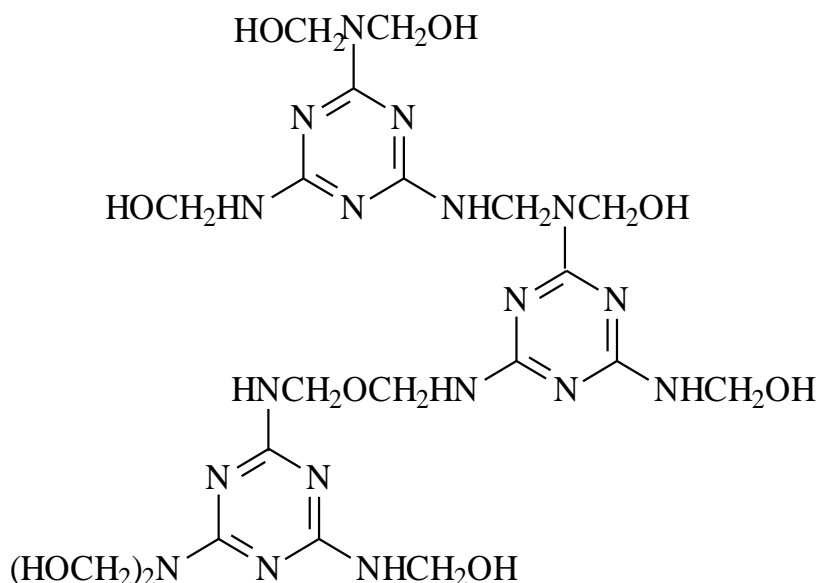
Результатом взаимодействия формальдегида с меламином являются гидроксиметильные производные, которые содержат 1 ÷ 6 метилольных групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ [2]. Процесс катализируется щелочными или кислотными катализаторами.



Данная реакция относится к реакциям Ad_N -типа.

В данном случае в качестве нуклеофила выступает молекула меламина, которая содержит в своем составе три группы $-\text{NH}_2$. Для них характерно наличие неподелённых пар электронов на атоме азота. Особенностью процесса является присоединение молекул формальдегида CH_2O к меланину: первые три молекулы формальдегида присоединяются с большей скоростью по сравнению с тремя последующими.

По завершению конденсации метилольных производных меламина образуются термоактивные олигомеры [9, 10]:



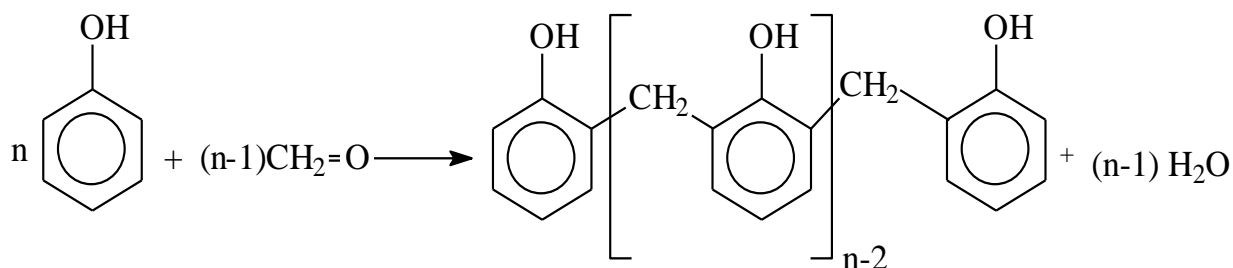
Процесс формования изделий сопровождается отверждением олигомеров, происходящее в щелочной и нейтральной средах, путем нагревания; в кислой среде – при комнатной температуре. Образующиеся сетчатые полимеры неплавкие и нерастворимые. Однако, полученные продукты полимеризации имеют высокую прочность водо-, дуго-, износо-, свето- и теплостойкостью, а также обладают хорошей окрашиваемостью

1.1.3 Фенолоформальдегидные смолы

Фенолформальдегидные смолы $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$ – продукты поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом [4, 11, 12].

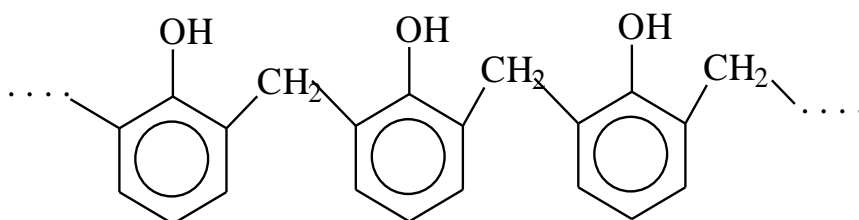
Данная реакция каталитическая. В качестве катализаторов возможно использование щелочных (гидроксид натрия, аммиак, гидроксид бария), и кислых (щавелевая, соляная, серная и другие кислоты).

Добавление избытка фенола в систему, где протекает конденсация при участии кислого катализатора, приводит к образованию полимера линейного строения новолака. Для его структуры характерно наличие около 10 фенольных остатков, соединенных метиленовыми ($-CH_2-$) мостиками.

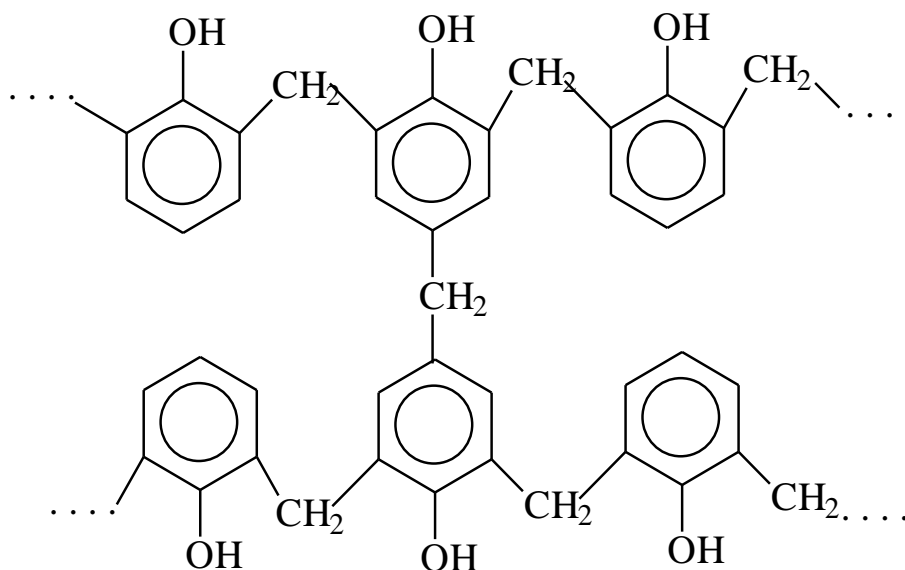


Новолаки – термопластичные полимеры, не способные к самостоятельному переходу в нерастворимое и неплавкое состояние. При повышении температуры в щелочной среде с добавлением избытка формальдегида они превращаются в трехмерный полимер.

Резол линейного строения получается путем избытка альдегида в начальной стадии синтеза при действии щелочного катализатора.



За счет групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ происходит «сшивка» этих цепей между собой находящихся в пароположении фенольного кольца при дополнительном нагревании, с образованием трехмерного полимера – резита:



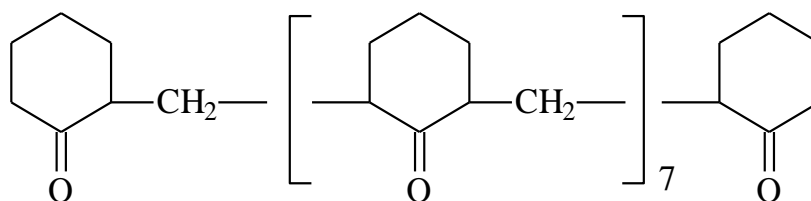
Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что резола - терморезактивные полимеры. Фенолформальдегидные полимеры нашли свое применение в производстве клея и лаков, а также в виде прессовочных композиций с различными наполнителями [11, 12].

1.1.4 Циклогексанонформальдегидные смолы

Взаимодействие циклогексанона с формальдегидом происходит по типу альдольно-кетоновой конденсации [11].

Циклогексанонформальдегидная смола может найти практическое применение в лакокрасочной промышленности, так как из органических растворителей образуется совершенно бесцветная пленка, и одновременно является исходным материалом для производства некоторых весьма эффективных инсектофунгицидов [7]. Полиметилениполициклогексанон, полученный по промышленным способам, представляет собой смолу в

виде белоснежного аморфного порошка со средним молекулярным весом около 1000, общего строения:



Отличие модифицированных циклогексанонформальдегидных смол состоит в том, что в качестве конденсирующего агента используется уротропин. Уротропин в процессе разложения образует необходимый для реакции конденсации формальдегид, а также промежуточные азотсодержащие продукты разложения вплоть до аммиака, которые тоже участвуют в реакции и влияют на свойства получаемых смол.

Использование уротропина вместо формальдегида дает следующие преимущества:

- снижение токсичности водных стоков в случае использования воды или несмешивающихся с водой растворителей за счет связывания непрореагировавшего формальдегида азотсодержащими продуктами разложения уротропина и соответственно снижение затрат на его утилизацию;

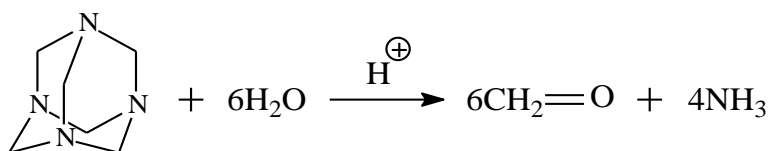
- полное отсутствие водного стока в случае использования растворителей, смешивающихся с водой, так как объем воды, выделяющийся в процессе реакции невелик;

- возможность использования широкого ряда растворителей, что позволяет получать смолы с различными свойствами.

1.2 Разложение уротропина

Так как в процессе разложения уротропина образуются промежуточные азотсодержащие соединения и в конечном итоге аммиак, то кроме реакции конденсации и возможно протекание реакции нуклеофильного замещения по карбонильной группе [13].

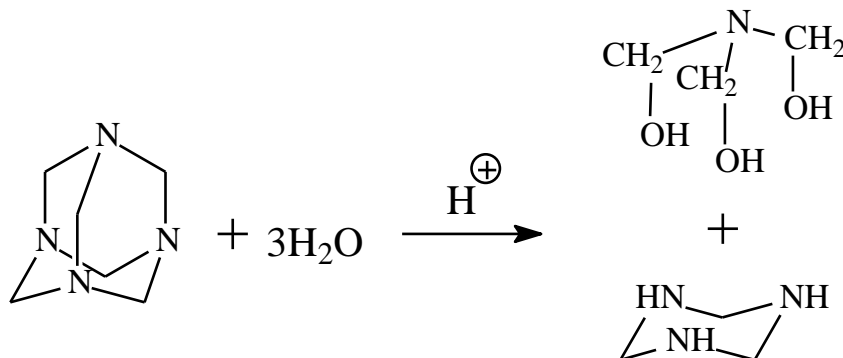
Общая схема разложения уротропина:



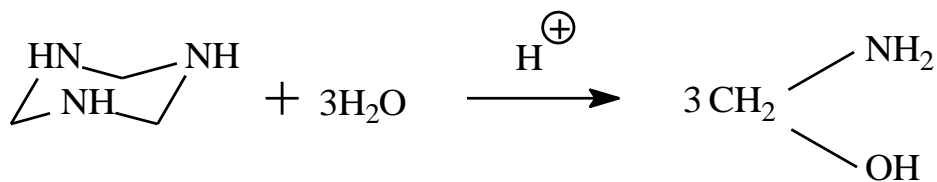
гексаметилентетрамин (уротропин)

Последовательно:

1)



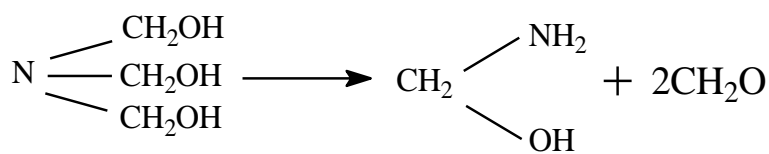
2)



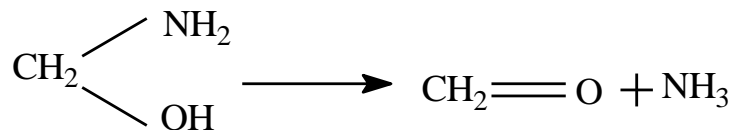
гексагидро-1,3,5-триазин

метилоламин (аминометанол)

3)



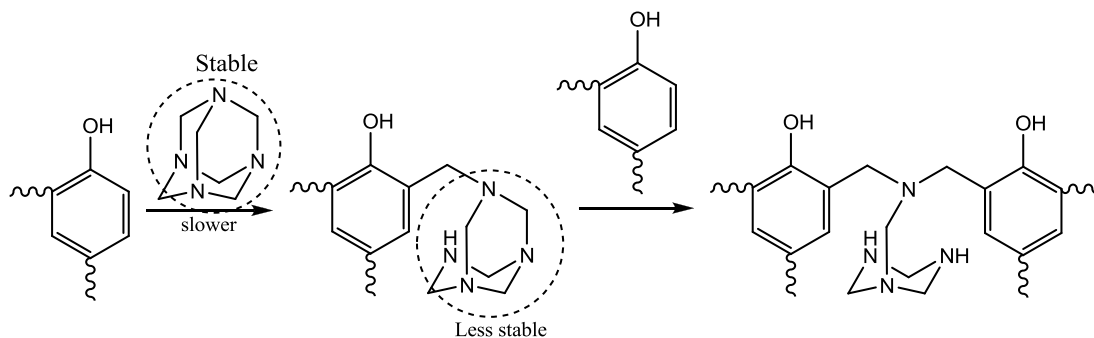
триметилоламин



Использование уротропина в качестве конденсирующего агента изучено авторами на примере взаимодействия его с N-(гидроксифенил) сукцинимидом [14, 15]. Однако больший интерес представляют работы по

исследованию уротропина в реакциях поликонденсации с фенолом при высоких температурах [16-27].

Особенностью данного процесса является способность уротропина к участию в процессе конденсации с фенолом и последующим превращениям без использования воды для инициации разложения [16-20]:



Таким образом, промежуточные продукты разложения уротропина при температурах ниже 160°C участвуют в процессе конденсации и остаются в структуре смол [16,17,24-26]. Аналогичная ситуация ожидаема и в процессе конденсации уротропина с циклогексаноном.

1.3 Реакция конденсации

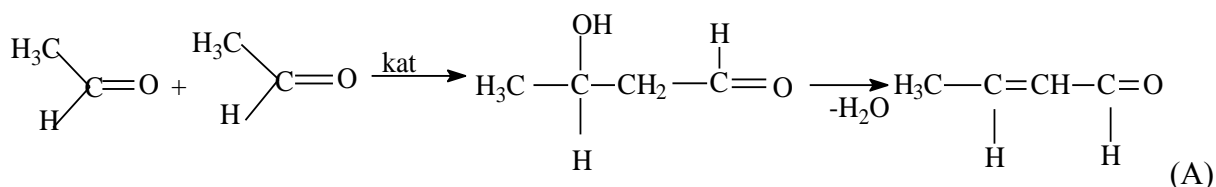
Основной конденсирующий агент – формальдегид, образовавшийся в результате разложения уротропина, далее непосредственно участвует в образовании смолы.

Данная реакция относится к альдольно-кетоновой конденсации и хорошо изучена [4, 11, 12, 28].

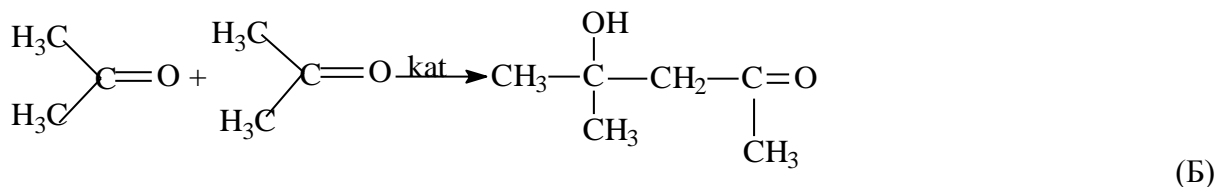
Альдольно-кетоновая конденсация, протекающая между двумя молекулами одного и того же соединения, а также между молекулами различных соединений, вполне возможна для альдегидов и кетонов. Раскрытие двойной связи одной из молекул при образовании соединений, содержащих одновременно альдегидную и OH-группу, называемых альдолом, происходит при такой конденсации альдегидов. Данную конденсацию принято называть, соответственно, альдольной, катализаторами в этой реакции выступают основания (рисунок 1.1). В дальнейшем проходит реакция конденсации полученного альдоля с

выделением конденсационной воды и образованием двойной связи C=C. В результате реакции мы можем получить ненасыщенный альдегид (рисунок 1.1, кротоновый альдегид). Исходя из названия первого соединения в ряду ненасыщенных альдегидов данная, конденсация имеет название кротоновой. В альдольной конденсации наряду с со всеми остальными могут участвовать и кетоны, однако для них затруднена кротоновая конденсация - вторая стадия. Совместное взаимодействие различных альдегидов в реакции альдольной конденсации и одновременное взаимодействие альдегидов и кетонов, приводит удлинению углеродной цепи.

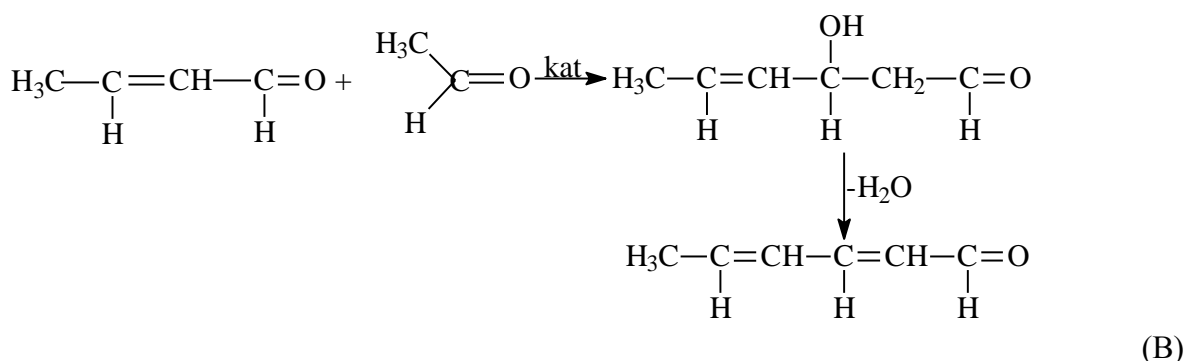
Ацетальдегид альдольная конденсация альдоль кротоновая конденсация кротоновый альдегид



ацетон альдольная конденсация диацетоновый спирт



кротоновый альдегид ацетальдегид альдольная конденсация



сорбиновый альдегид

Рисунок 1.1 - Альдольная и кротоновая конденсация альдегидов и кетонов.

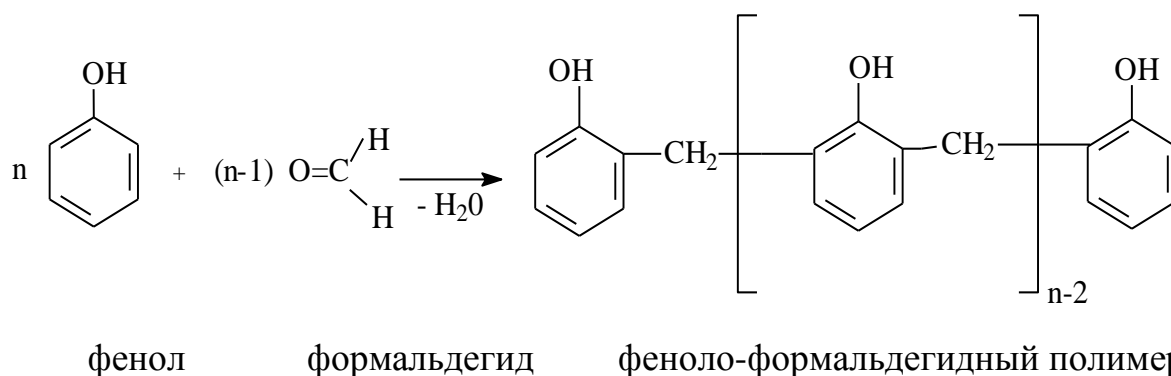


Рисунок 1.2 - Конденсация фенола с формальдегидом.

Конденсация альдегидов и кетонов с фенолами протекает с исключением карбонильного атома О (в виде воды), и встраиванием между двумя молекулами фенола метиленовой группы CH_2 или замещенной метиленовой группы CHR либо CR_2 . Эта реакция получила наиболее широкое применение для получения фенолоформальдегидных смол (рисунок 1.2) [28].

1.4 Реакции присоединения по карбонильной группе

Так как при разложении уротропина образуется сложная смесь продуктов, то необходимо учесть все возможные протекающие реакции, так как они могут влиять на свойства образующейся смолы [11, 12].

Продуктом взаимодействия альдегидов со спиртами являются полуацетали – соединения в составе которых одновременно содержатся алкокси- и гидроксигруппы у 1 атома углерода: $> \text{C}(\text{OH})\text{OR}$. При дальнейшем взаимодействии с еще 1 молекулой спирта, возможно образование полных ацеталей – соединений с двумя RO -группами: $> \text{C}(\text{OR})_2$, находящимися у одного атома углерода. Катализаторами реакции выступают кислоты и основания (рисунок 1.3А). Присоединение спиртов к двойной связи в $\text{C}=\text{O}$ затруднено в случае с кетонами. Раскрыв двойную связь $\text{C}=\text{O}$ аммиак и амины так же реагируют с альдегидами и кетонами, в процессе реакции образуются неустойчивые продукты присоединения, которые конденсируются с выделением воды и образованием двойной связи $\text{C}=\text{N}$. Из аммиака образуются имины (рисунок 1.3Б), а из аминов в свою очередь получают основания Шиффа – соединения, в которых

содержится фрагмент $>C=NR$ (рисунок 1.3В). В результате циклизации трех промежуточных молекул получают продукт взаимодействия формальдегида с аммиаком. Соединение получается каркасным - гексаметилентетрамин, которое используется в медицине в качестве препарата с названием «уротропин» (рисунок 1.3Г).

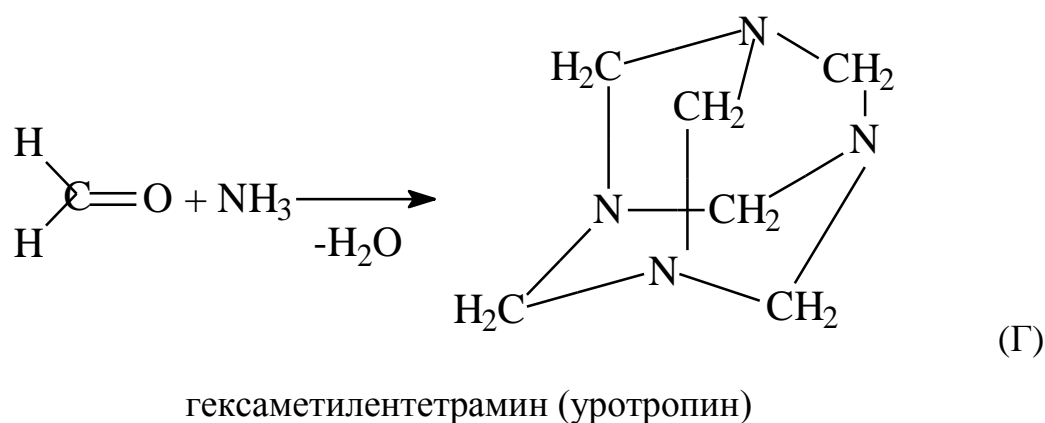
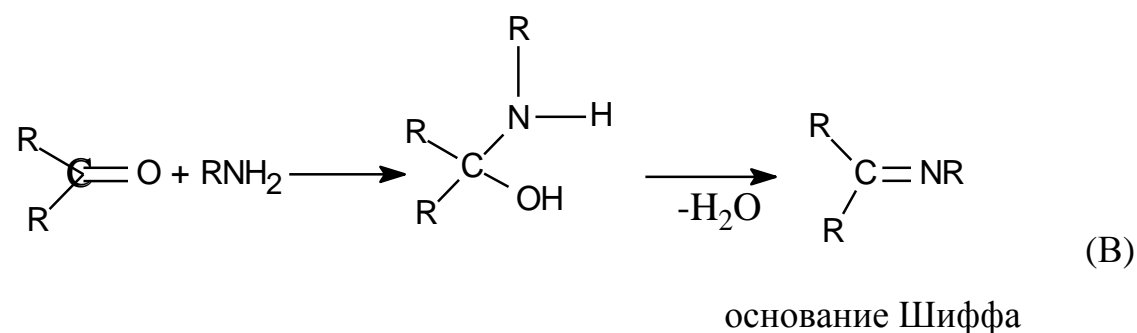
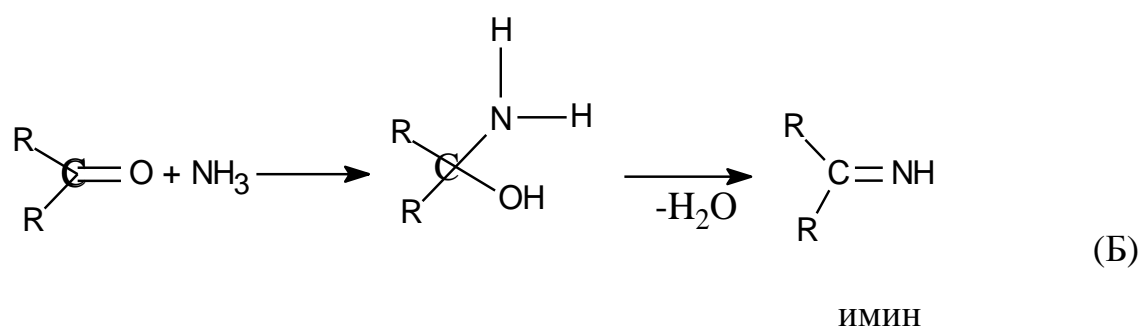
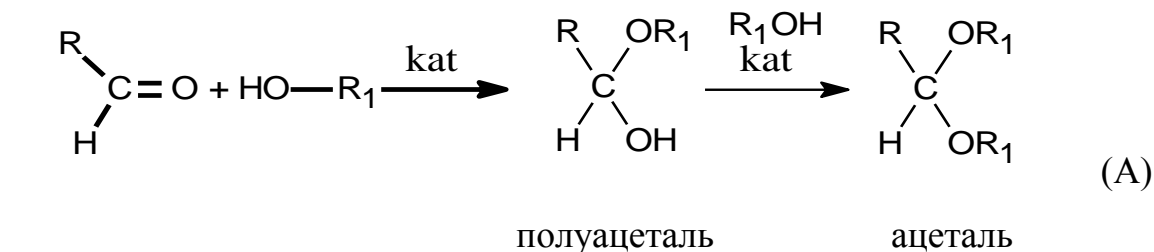
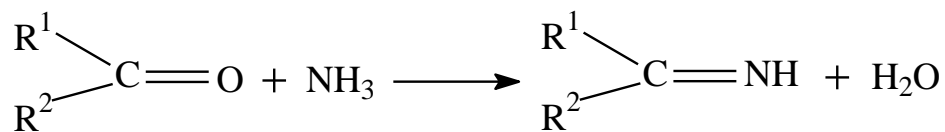


Рисунок 1.3 - Присоединение различных реагентов к двойной связи $C=O$ в альдегидах и кетонах.

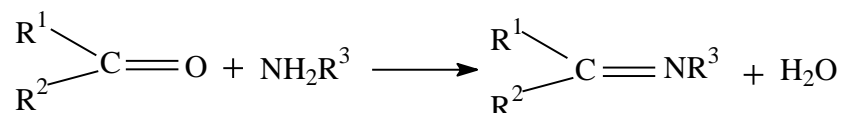
Таким образом, аминирование может осуществляться:

1. Аммиаком



Однако, помимо реакции по карбонильной группе, аммиак может присоединяться и по двойной связи.

2. В общем виде



Где в качестве вещества, содержащего кетогруппу, выступает циклогексанон.

1.5 Ближайшие промышленные аналоги

Найдены предприятия по производству и продаже смол на основе циклогексанона. Смола «Химпласт-ЦГФ» находит широкое применение в лакокрасочной, мебельной промышленности и полиграфии благодаря высокой растворимости как в полярных растворителях (спирты, сложные эфиры, циклические и алифатические кетоны), так и в основных смешанных растворителях (P-646, P-647, P-648) [7, 29].

Лакокрасочные материалы на основе «Химпласт-ЦГФ» имеют высокий сухой остаток при относительно невысокой вязкости, прекрасно совмещаются с нитроцеллюлозными, меламиноформальдегидными, и пентафталевыми лаками, эмалями.

Покрытия на основе «Химпласт-ЦГФ» имеют высокий глянец, адгезию к металлу, стеклу, древесине, и бумаге. Технические характеристики смол, которые уже используются в производстве, описаны в следующей таблице.

Продажа осуществляется в упаковке по ГОСТ 9980. 3-86 в бумажных мешках или мягких контейнерах.

Таблица 1.1 - Технические характеристики смол

Наименование показателя и единица измерения	Норма	
	Марка А	Марка Б
Внешний вид	Прозрачные твердые куски или порошок от светло-желтого до светло-коричневого цвета	
Цвет по йодометрической шкале, мг J ₂ /100см ³ , не более	60	200
Температура плавления, °С, в пределах	70-100	105-125
Растворимость в толуоле (растворителе Р-646, бутил ацетате и других)	Полная. Допускается легкая муть, оседающая при стоянии.	
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,8	

1.6 Патентный обзор

Получение циклогексанонформальдегидных смол находит в настоящее время ограниченное промышленное применение, однако известно достаточное количество источников патентной информации, в которых описываются различные способы получения циклогексанонформальдегидных смол и их ближайших аналогов. Так, авторами работы [29] разработан способ получения циклогексанонформальдегидных смол. Особенностью предложенного метода является наличие метода выделения смолы из раствора путем азеотропной отгонки растворителя с водой, добавляемой в количестве 30 - 100 массовых % по отношению к растворителю. Указанный способ не требует применения аппаратуры, работающей под вакуумом при повышенной температуре, обеспечивает проведение процесса в более мягких условиях, исключает местные перегревы и, следовательно, создает возможность получения смолы со стабильными свойствами и с более

высоким выходом. Новым в способе получения является метод выделения смолы из раствора - азеотропная отгонка растворителя с водой, добавляемой в количестве 30 - 100 массовых % по отношению к растворителю. Указанный способ не требует применения аппаратуры, работающей под вакуумом при повышенной температуре, обеспечивает проведение процесса в более мягких условиях, исключает местные перегревы и, следовательно, создает возможность получения смолы со стабильными свойствами и с более высоким выходом. Способ осуществляется при молярном соотношении циклогексанон : формальдегид, равном 1 : 1,4 и массовом соотношении гидроксид натрия : циклогексанон, равном (1 - 2) : 100 при температуре 90 – 95 °С в течение 1 часа.

Авторы другой работы [30] получают циклогексанонформальдегидную смолу путем поликонденсации циклогексанонсодержащего компонента с водным раствором формальдегида при мольном соотношении циклогексанона и формальдегида 1:1,4. В качестве циклогексанонсодержащего компонента используют смесь спиртовой фракции – побочного продукта получения капролактама по окислительной схеме и X-масла – побочного продукта окисления и дегидрирования циклогексанона в производстве капролактама. Изобретение может быть использовано в химической промышленности или в производстве лакокрасочных материалов, а также в качестве модифицирующей добавки к индустриальным маслам и консистентным смазкам. Процесс осуществляют при 90 – 95 °С в течение 1 – 2 часов в присутствии гидроксида натрия при массовом соотношении гидроксида натрия и циклогексанонсодержащего компонента (1-2):100. По окончании реакции в реакционную смесь вводят 30 – 100 % от массы спиртовой фракции воды и азеотропно отгоняют смесь спиртов при атмосферном давлении и температуре не выше 100 °С. После полной отгонки растворителя полученную смолу промывают горячей водой,

охлаждают и сушат при 80 °С и 50 миллиметрах ртутного столба. Получают прозрачную бесцветную или слегка окрашенную смолу с температурой размягчения 30 – 95 °С.

Несколько иной способ получения предложен в патенте [32]. Он представляет собой получение смолы конденсацией циклогексанона и формалина в присутствии щелочного катализатора. По этому способу по завершении реакции отделяют водный слой, полученную смолу растворяют в толуоле, а затем выделяют из этого раствора вакуумной отгонкой растворителя с последующей обработкой паром. Способ многостадийный, требует использования высококачественного циклогексанона и малотехнологичен. При проведении конденсации без растворителя возникают трудности с выдерживанием температуры, постоянства рН, получаемая смола не обладает требуемым качеством.

Известен также патент [33], в котором описывается способ получения циклогексанонформальдегидной смолы путем конденсации циклогексанона с формальдегидом в присутствии спиртовой щелочи с целью расширения ассортимента пленкообразующих материалов, в смесь циклогексанона и спиртовой щелочи вводят эквимолярное количество формальдегида при 70 – 75 °С. Описываемая смола может найти практическое применение в лакокрасочной промышленности, так как из органических растворителей образуется совершенно бесцветная пленка, и одновременно является исходным материалом для производства некоторых весьма эффективных инсектофунгицидов.

Еще одно изобретение [34] способа получения циклогексанонформальдегидных смол, заключающийся в том, что циклогексанон и формальдегид взаимодействуют в присутствии водного раствора, щелочи в качестве катализатора с добавкой метилового спирта, понижающего температуру кипения реакционного раствора, при 50 – 70 °С, а конденсация полученных метилольных соединений проводится при 90 °С.

Изобретение может быть использовано в лакокрасочной промышленности. Основными недостатками этого способа являются низкий выход смолы из-за растворения ее в метиловом спирте и перехода в водный слой, трудная воспроизводимость получения однородной по свойствам смолы и окрашенность и мутность получаемой смолы.

С целью получения смол с наиболее высоким выходом был открыт еще один способ получения [35] синтетических смол на основе кубового остатка ректификации циклогексанона и циклогексанола в производстве капролактама (X-масел) и формальдегида, используемых в лакокрасочной промышленности. Данный способ получения позволяет упростить технологию получения смолы, покрытия на основе которой обладают стойкостью к удару до 50 кгс/см^2 , за счет конденсации формальдегида с кубовым остатком ректификации циклогексанона и циклогексанола производства капролактама в присутствии серной кислоты при повышении температуры от 20 до 106 °С, после чего проводят процесс при давлении 200 – 400 миллиметров ртутного столба с повышением температуры до 114 – 130 °С и непрерывном отгоне дистиллята до достижения температуры каплепадения смолы 92 – 125 °С. Целью изобретения является повышение физико – механических свойств покрытий на основе смолы и упрощение технологии.

В результате изучения патентной литературы за ближайшие 5 лет было также найдено получение искусственных материалов на основе мономерных продуктов конденсации ацетона с формальдегидом путем их отверждения основным катализатором. Так, в представленном изобретении [36] целью является изготовление продуктов – эластичных и твердых пенистых пластмасс, - пригодных для использования в промышленности. В качестве катализатора отверждения предлагается использовать щелочь в виде 40 – 60 % раствора, преимущественно 50 %, в количестве 0,5 – 5 объемных %. Применение только такого количества катализатора указанной концентрации обеспечивает образование сетчатых молекул.

Авторы другой работы [37] предлагают способ получения искусственных смол путем конденсации циклических кетонов с альдегидами. Описываемый способ позволяет получать искусственные смолы с шеллакоподобными свойствами. Это достигается тем, что конденсацию формальдегидов ведут со смесью, состоящей из циклогексанона, орто-, мета- и параметилциклогексанов и небольших количеств диметилциклогексанона, при молярном соотношении кетонов к альдегиду 1:1,8, при весовом отношении циклогексанона к метилциклогексанонам 30:70 и при общем содержании метилциклогексанонов в смеси кетонов не менее 90 %. Конденсацию проводят в течение 3-х часов при 30 °С. Для получения продукта в виде зерен, легко промываемого водой, добавляют целлюлозные гликолята. Получаемые искусственные смолы могут быть использованы в лаковой промышленности и в производстве грампластинок; эти смолы растворимы в спиртах, сложных эфирах, кетонах, бензине, толуоле и хорошо совмещаются с нитроцеллюлозой и винифлексом.

Авторами изобретения «Полимерная композиция для поглощения высокочастотной энергии» [38] циклогексанон и уротропин используются как добавка к поглощающей полимерной композиции, используемой для поглощения высокочастотной энергии. Композиция включает в себя клей ВС-10Т, представляющий собой раствор поливинилформальэтилалевой смолы новолачного типа в органических растворителях (спирт этиловый и этилацетат) с добавкой этилового эфира, ортокремневой кислоты, уротропина и хинолина, и, собственно, циклогексанон при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

Клей ВС-10Т	26-30
Поглощающий наполнитель	80-90
Циклогексанон	15-20

Полимерная композиция для поглощения энергии изготавливается простым смешиванием компонентов при комнатной температуре в течении

24 часов, затем при температуре 180 ± 10 °С 2-2,5 часа или при температуре 145 ± 10 °С 3-4 часа.

В заявке на изобретение «Добавка для цементирования буровых скважин» [39] упоминается добавка на основе полиалкиленимина и сульфонированного, содержащего формальдегид продукта конденсации, отличающаяся тем, что добавка в качестве продукта конденсации содержит сульфонированную кетон-формальдегидную смолу. В качестве кетонов используются ацетон, бутанон, пентанон, гексанон и, в особенности, циклогексанон.

Таким образом, циклогексанонформальдегидные смолы достаточно хорошо освещены в патентной литературе, однако большинство объектов интеллектуальной собственности получены в советские годы или до 2000-х годов, что свидетельствует о некотором снижении научно интереса к данному типу смол. Однако смолы с использованием уротропина ранее не описаны, что свидетельствует об актуальности и новизне тематики данной работы.

1.7 Модифицированные циклогексанонформальдегидные смолы

Разработка способов получения циклогексанонформальдегидной смолы с использованием уротропина в качестве источника формальдегида проводится сотрудниками и студентами кафедры «Химия, химические процессы и технологии» института химии и инженерной экологии Тольяттинского государственного университета с 2014 года [40]. Возможность применения уротропина в процессе конденсации рассматривалась применительно к получению ингибиторов кислотной коррозии на основе отхода производства капролактама – масла ПОД [41]. Масло ПОД содержит продукты альдольно-кетоновой конденсации циклогексанона – изомеры так называемого дианона [42]. Поэтому далее была опробована возможность конденсации циклогексанона с уротропином с схожих с синтезом ингибиторов условиями. Кроме этого, необходимо было определить влияние на их структуру и свойства таких

факторов, как мольное соотношение реагентов, скорость расходования уротропина, влияние вида растворителя и вида катализатора, температура процесса, продолжительность синтеза и так далее [40].

По окончании синтеза, выгрузки реагентов и высушивания полученных продуктов определялись следующие параметры: температура плавления, средняя молекулярная масса, аминное число и содержание свободного формальдегида.

Температура плавления определялась методом плавления в капилляре, средняя молекулярная масса определялась криоскопическим методом с использованием бензола и камфоры, аминное число определялось титрованием с бромкрезоловым зеленым, содержание свободного формальдегида определялось сульфитным методом [43, 44].

Результатом проведенного исследования явились способы лабораторного получения смол с широким диапазоном свойств: от жидких до твердых (как хрупких, так и прочных) с температурой плавления до 120 °С, имеющих разную окраску.

Диапазон температуры плавления разработанных продуктов составляет от 80 до 120 °С и средней молекулярной массой от 253 до 335 г/моль. По некоторым рецептурам получены водорастворимые смолы и смолы, обладающие клеящими свойствами.

Выявлена прямая зависимость температуры плавления от средней молекулярной массы смолы. На величину средней молекулярной массы влияет тип выбранного растворителя. Смолы с высокой молекулярной массой получены при использовании воды в качестве растворителя.

Вид растворителя влияет и на структуру получаемых смол. Когда растворитель обеспечивает преимущественно гетерофазный процесс, получают твердые смолы с пористой структурой на изломе, с минимальным количеством в реакционной массе растворимой части смолы. В случае осуществления конденсации преимущественно в одной фазе (с изопропиловым спиртом, 50%, 2-этилгексаноном и 1-деканолом)

получаются смолы с прозрачной структурой, но обладающими заметно более низкой температурой плавления (после удаления растворителя) или смолы с клеящими свойствами, твердеющими только после длительной сушки.

Аминные числа полученных смол имеют достаточно высокие значения, что свидетельствует о сопровождении процесса конденсации процессом аминирования (что согласуется с литературными данными и теоретическими предположениями). Соответственно из-за наличия азотсодержащих функциональных групп (первичные, вторичные, третичные и четвертичные амины) анализ свободного формальдегида показал практически полное его отсутствие в массе смолы для всех составов (менее 0,1%).

Ниже приведены краткие технические свойства синтезированных циклогексанон-формальдегидных смол с описанием внешнего вида [40].

ЦГУ-1, растворитель изопропанол, температура плавления 70°C, молекулярная масса 253,5 г/моль, аминное число 190,7 мгКОН/г. Смола красно-кирпичного цвета, органический и водный слои. Органический слой (смола), снаружи покрытая крупной пленкой, обладает клеящими свойствами.

ЦГУ-2, растворитель изопропанол, температура плавления 80°C, аминное число 168,3 мгКОН/г. Однородная вязкая жидкость темно-коричневого цвета без разделения на слои. После просушки образует прозрачную твердую плёнку.

ЦГУ-3, растворитель вода, температура плавления 100°C, молекулярная масса 322,3 г/моль, аминное число 258,1 мгКОН/г. Хрупкая светло-коричневая смола, водного слоя мало.

ЦГУ-4, растворитель вода, температура плавления 120°C, молекулярная масса 334,6 г/моль, аминное число 262,5 мгКОН/г. Твердая желто-оранжевая смола, жесткая, не крошится.

ЦГУ-5, растворитель 2-этилгексанол, температура плавления 55°C, аминное число 164,6 мгКОН/г. Жидкая светло-коричневая смола, после просушки в тепле твердеет.

ЦГУ-6, растворитель декан, температура плавления 90°C, молекулярная масса 300,8 г/моль, аминное число 231,1 мгКОН/г. Смола бледно-желтого цвета, твердая, но хрупкая.

ЦГУ-7, растворитель 1-деканол. Реакционная масса желтого цвета, не твердеет, обладает клеящими свойствами.

Для данной магистерской работы из всего диапазона полученных составов выбраны наиболее пригодные для промышленного внедрения, а именно с использованием изопропилового спирта и воды в качестве растворителя.

Методика синтеза данной смолы описана в следующей главе.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОИЗВОДСТВА СМОЛ.

2.1 Методы синтеза новолачных смол на производстве

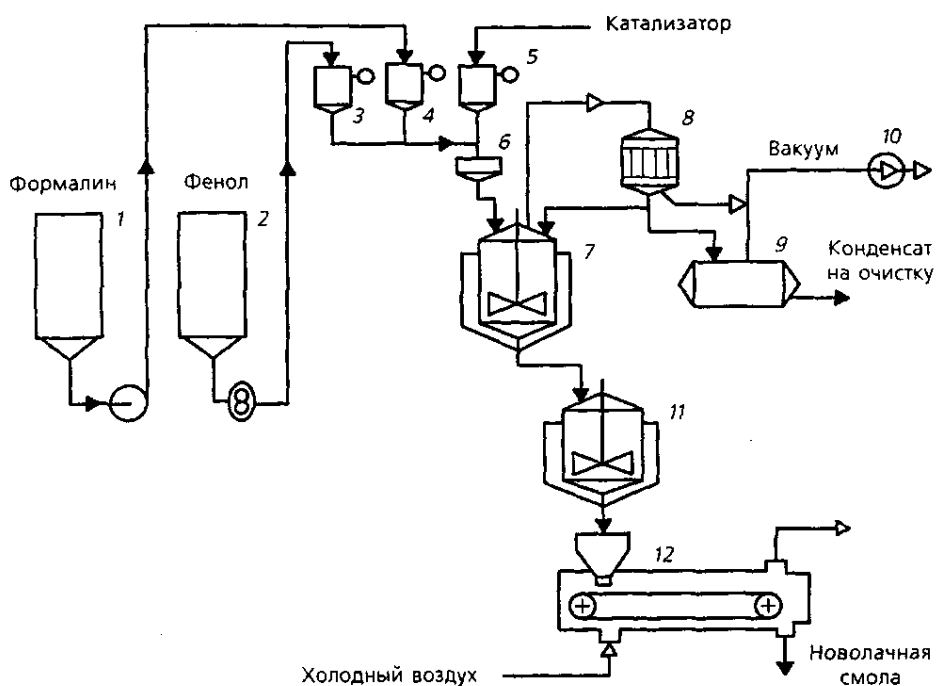
В комплект оборудования для изготовления синтетических смол входят следующие аппараты: реактор, конденсатор (холодильник), вакуум-сборник, напорные сборники и весовые мерники для всех используемых видов сырьевых материалов, приемники готовых смол и вакуум-насосы [45, 46].

Как правило, синтетические смолы на производстве изготавливают двумя методами [8, 47]:

- периодическим;
- непрерывным.

Стадии периодического метода технологического процесса получения твердой новолачной смолы:

1. Подготовка, загрузка и конденсация сырья.
2. Сушка (удаление водного слоя) смолы.
3. Охлаждение.
4. Измельчение.



1 – емкость – хранилище формалина; 2 – емкость – хранилище фенола; 3, 4, 5 – мерники – дозаторы; 6 – фильтр; 7 – реактор; 8 – конденсатор (холодильник); 9 – сборник конденсата; 10 – вакуум – насос; 11 – промежуточная емкость для смолы; 12 – гранулятор

Рисунок 2.1 – Схема производства новолачных смол периодическим методом

Основными стадиями процесса, соответствующими одно-аппаратной (периодической) схеме являются конденсация и сушка смолы, которые реализуют в одном реакторе. На стадии конденсации ведут контроль температурного режима и pH (кислотности) реакционной смеси. На стадии сушки смолы производят контроль температурного режима и давления в реакторе.

Формалин и фенол из емкостей-хранилищ 1,2 цехового отделения подготовки сырья насосами перекачивают в весовые мерники 3,4, из которых сырье через сетчатый фильтр 6 самотеком поступает в конденсационно-сушильный реактор 7 объемом 5-10 м³. Реактор снабжен мешалкой и трубчатым холодильником (конденсатором) 8. На стадии поликонденсации сырья он работает в замкнутом цикле (как обратный): пары воды, фенола и формалина конденсируются в трубчатом холодильнике и возвращаются обратно в реактор, в реакционную смесь. На стадии сушки смолы все летучие вещества после охлаждения в холодильнике конденсируются и поступают в сборник 9.

Во время перемешивания реакционной смеси посредством мешалки в реактор 7 поступает концентрированная соляная кислота из мерника 5 до достижения pH = 1,6 ÷ 2,3 в зависимости от марки производимой смолы. При кипении реакционной смеси в диапазоне температур равных 98 – 100°C проводят поликонденсацию и одновременное перемешивание ее мешалкой с частотой оборотов равной 0,5 об/с, время поликонденсации варьируется в диапазоне 1,5 – 2 часов в зависимости от марки производимой смолы. Периодически в реактор порциями загружают

оставшуюся часть кислоты для поддержания необходимой скорости реакции. Вязкость смолы является показателем окончания процесса поликонденсации.

Холодильник 8 переводят на прямой режим работы для сушки смолы и постепенно создают вакуум равный $0,03 \div 0,04$ МПа, во избежание сильного вспенивания. Температура смолы, которая собирается в сборнике 9, повышается после отгонки основного количества над смольной воды и летучих продуктов. Процесс сушки ведут при температуре равной $100 \div 130$ °С до достижения температуры каплепадения, которая характерна для производимой марки смолы.

Цикл производства новолачных смол, который составляет $4 \div 8$ часов, определяется видом сырья, необходимыми свойствами конечного готового продукта и используемым в производстве оборудованием.

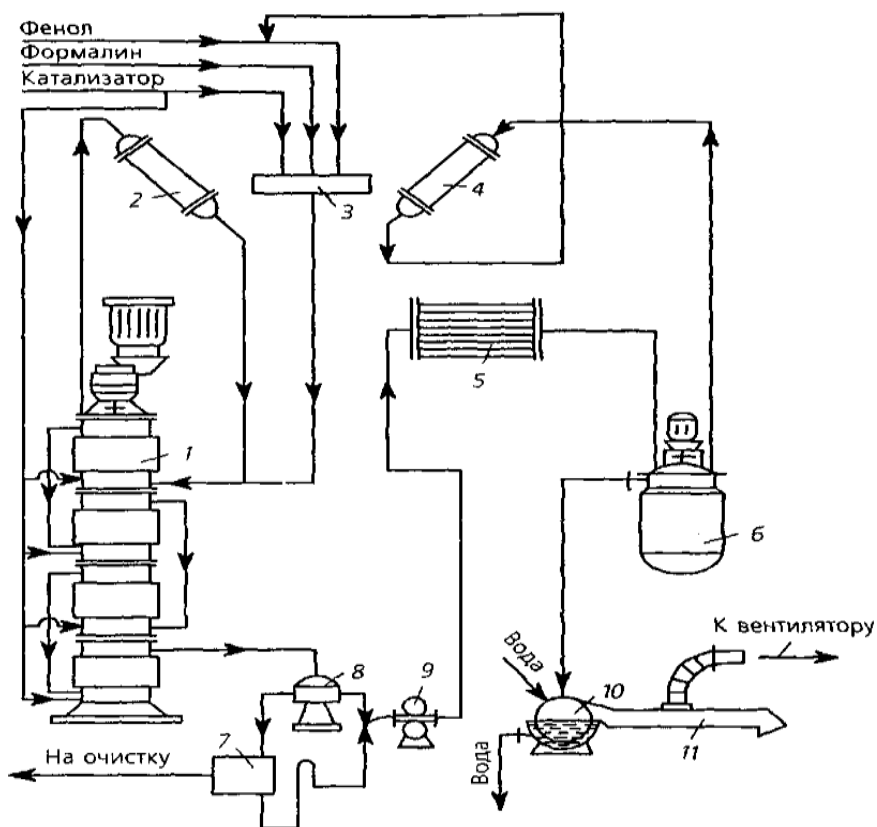
Производство широкого марочного ассортимента новолачных смол обеспечивают периодическим методом производства.

В аппаратах идеального смешения (четырёхсекционной колонне) непрерывным методом (рисунок 2.2) получают новолачные смолы.

При помощи дозировочных насосов в смеситель 3 поступает формалин, расплавленный фенол и часть соляной кислоты (HCl) – катализатора (оставшаяся часть катализатора поступает непосредственно в каждую секцию колонны 1), в последствии смесь подают в первую секцию колонны 1. С общим обратным холодильником 2 соединены паровые пространства всех четырех секций колонны, которые сообщаются между собой.

При температуре кипения смеси равной $98 \div 100$ °С и давлении равном атмосферному проходит процесс поликонденсации. В результате работы мешалки и кипения реакционной смеси происходит перемешивание. За счет тепла пара, который подается в секции рубашки, происходит обогрев. За ходом реакции наблюдают через смотровые фонари. После дополнительного отстаивания в отстойнике над смольная

вода направляется на очистку от содержащихся в ней остатков формальдегида, фенола и кислот, а при помощи шестеренчатого насоса 9 жидкая смола подается в трубчатый сушильный аппарат 5. По трубам трубчатого теплообменника (сушильного аппарата) проходит смола, которая нагревается паром до температуры $140 \div 160$ °С. В межтрубное пространство трубчатого теплообменника подают пар давлением до 2,5 МПа.



1 – колонна; 2,4 – холодильники; 3 – смеситель; 5 – сушильный аппарат; 6 – смолоприемник; отстойник; 8– флорентийский сосуд; 9 – насос; 10 – охлаждающий барабан; 11 – транспортер

Рисунок 2.2 – Схема производства новолачных смол непрерывным методом

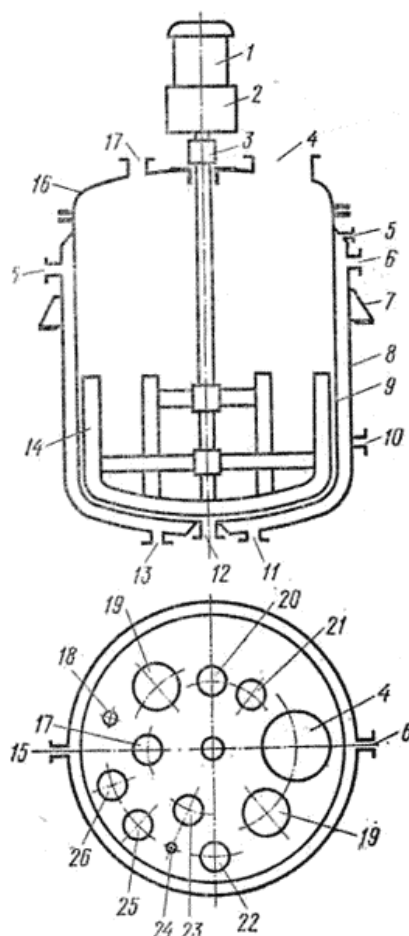
Сушка проводится в тонком слое в целях интенсификации процесса. Смола, подаваемая на сушку, нагревается до температуры кипения воды при перемещении по трубам. В виде тонкого кольцевого слоя смола начинает перемещаться по трубам при достижении критического значения

скорости паров. Смола и пары летучих веществ из сушильного аппарата попадают в смолоприемник 6, в котором происходит разделение. Еще одним назначением смолоприемника является непрерывная стандартизация смолы. В холодильник 4 из смолоприемника поступают пары летучих веществ. В качестве фенольного сырья на стадию поликонденсации возвращается образовавшийся дистиллят (фенольная вода).

На барабан 10 из смолоприемника 6 непрерывно подается расплавленная смола. Она распределяется равномерным слоем при помощи специального устройства. Под струю воды, которая подается из оросителя, попадает смола при вращении барабана. Водой также охлаждается внутренняя поверхность барабана. На транспортере 11 происходит окончательное охлаждение смолы. Излишки воды, попавшие на поверхность смолы испаряется. Измельченная смола кусочками толщиной $1 \div 2$ мм и шириной $0,5 \div 5$ мм, поступающая с транспортера, при помощи пневмотранспорта направляется на последующую переработку или упаковывается в мешки. Реактор (рисунок 2.3) — основной аппарат для производства синтетической смолы. Он представляет собой цилиндрический котел с двумя стенками: наружной 8 и внутренней 9.

Крышка 16 реактора и его днище имеют сферическую поверхность. Крышка снабжена загрузочным люком 4, двумя смотровыми окнами 19, отверстиями 17, 18, 20, 23, 25, 26 для подачи воды установки манометра, вакуумметра, предохранительного клапана, подачи формалина, подачи фенола, подачи материалов, регулирующих pH среды. На крышке также имеются отверстие 22 для выхода паров из реактора в холодильник и отверстие 20 для возврата конденсата из холодильника в реактор. В отверстие 24 устанавливается термометр или датчик температуры в металлической оправе. На наружной стенке реактора имеются штуцер 6 для подвода пара и штуцер 13 для выхода, образующегося в паровой

рубашке конденсата. Подвод холодной воды для охлаждения производится через штуцер 11, а выход нагретой воды — через штуцер 15. При необходимости обогрева реактора горячей водой установлен штуцер 10.



1 – электродвигатель, 2 – редуктор, 3 – муфта, 4 – загрузочный люк, 5 – воздушный кран, 6 – штуцер входа пара, 7 – лапы крепления, 8 – наружная стенка, 9 – внутренняя стенка, 10 – штуцер входа горячей воды, 11 – штуцер входа холодной воды, 12 – штуцер слива смолы, 13 – штуцер выхода конденсата, 14 – лопастная мешалка, 15 – штуцер выхода горячей воды, 16 – крышка реактора, 17 – подача воды, 18 – отверстия для установки манометра и вакуумметра, 19 – смотровое окно, 20 – отверстие для возврата конденсата из холодильника, 21 – предохранительный клапан, 22 – отверстие для реактора, 23 – отверстие для подачи формалина, 24 – отверстие для термометра, 25 – отверстие для подачи фенола, 26 – отверстие для подачи материалов, регулирующих рН среды

Рисунок 2.3 – Реактор для варки синтетических смол

Для периодического выпуска, скопившегося в паровой рубашке воздуха имеется лопастная мешалка 14, приводимая во вращение электродвигателем 1, через редуктор 2 и муфту 3. Мешалка с лопастями, установленными под углом, позволяет перемещать смолу или конденсационный раствор от стенок реактора к центру и снизу-вверх. Частота вращения мешалки составляет 50—60 оборотов в минуту. Устанавливается реактор и крепится с помощью лап 7. Готовую смолу сливают через штуцер 12. Рабочее давление при варке смолы — атмосферное, однако реактор рассчитан на повышение давления внутри емкости до 3 кгс/см². Рабочая температура внутри реактора достигает 100°С. Холодильник (конденсатор) представляет собой цилиндр с металлическими трубками внутри. На концах трубки соединены в общий коллектор. Между трубками циркулирует холодная вода, а в коллектор и в трубки поступает пар, содержащий воду, летучие компоненты формальдегида, фенола и других компонентов. Сборники готовой смолы — это цилиндрические сосуды вместимостью 2500, 5000 и 10 000 литров, снабженные трубопроводами для слива в них смолы и передачи ее в производство. Сборники снабжены водяной рубашкой для охлаждения и мешалками для перемешивания смолы [48].

2.2 Синтез циклогексанонформальдегидных смол в лабораторных условиях

Реагенты и оборудование:

1. Весы аналитические по ГОСТ 24104-2001, не ниже 2-го класса точности
2. Электроплитка
3. Мешалка по ГОСТ 310.4
4. Обратный холодильник
5. Водяная баня
6. Круглодонная колба по ГОСТ 25336-82
7. Соляная кислота, 38 % (ρ = 1.189), по ГОСТ 857-75

8. Уротропин по ГОСТ 1381-73
9. Циклогексанон по ГОСТ 24615-81
10. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
11. Универсальный индикатор
12. Изопропиловый спирт по ГОСТ 9805-84
13. Бензол по ГОСТ 5955-75
14. Хлороформ по ГОСТ 20015-88
15. Четыреххлористый углерод по ГОСТ 20288-74

На аналитических весах взвешивают расчетное количество уротропина, растворителя и раствора кислоты. Уротропин и раствор кислоты последовательно загружают в круглодонную колбу, закрепленную на штативе с водяной баней, а спустя некоторое время (1-3 минуты) приливают воду. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до начала разложения уротропина, которое определяют по появлению аммиака в парах с помощью универсального индикатора. Затем в реактор добавляют циклогексанон и включают перемешивание. 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.

Введем обозначения для синтеза: ЦГУ – смола на основе циклогексанона с продуктами разложения уротропина; ЦГФ - смола на основе циклогексанона и формалина; индекс обозначает порядковый номер синтеза.

Выход относительно циклогексанона (ω) рассчитывается как отношение массы полученной смолы к массе взятого на реакцию циклогексанона, взятом в процентном отношении. Данным показателем оценивается степень поликонденсации циклогексанона с формальдегидом

– при прочих равных условиях чем больше выход, тем больше циклогексаноновых звеньев связалось между собой.

Синтез ЦГУ-1

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 5,60 г. (0,04 моль), соляная кислота – 1,70 мл., вода (в качестве растворителя) – 27,22 г., циклогексанон – 19,60 г. (0,2 моль). При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1:5. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : циклогексанон, равном 1,2:1. Продолжительность синтеза составляет 2,5 часа. После выгрузки из колбы смола осталась вязкой, приобрела коричневый цвет. Основная масса смолы не затвердела при комнатной температуре. Материальный баланс для данного синтеза не сводился.

Общая загрузка компонентов составляет = 54,44 г.

Масса водного слоя = 27,04 г.

Синтез ЦГУ-2

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 3,17 г. (0,0226 моль), соляная кислота – 0,88 мл., вода (в качестве растворителя) – 10,56 г., циклогексанон – 6,34 г. (0,0647 моль). При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1:2,83. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : циклогексанон, равном 2,12:1. Продолжительность синтеза составляет 2,5 часов. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела оранжевый цвет. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 21,12 г.

Потери в ходе реакции составляют 2,26 г. или 10,7 %

Масса реакционной смеси = 18,86 г. или 89,0 %

Масса водного слоя = 10,91 г.

Масса смолы = 7,43 г.

ω (относительно циклогексанона) = 117,19 %

Синтез ЦГУ-3

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 19,35 г. (0,1382 моль), соляная кислота – 5,50 мл., вода (в

качестве растворителя) – 64,76 г., циклогексанон – 38,96 г. (0,3976 моль). При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1:2,88. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : циклогексанон, равном 2,08:1. Продолжительность синтеза составляет 1,5 часа. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела желтый цвет. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 129,52 г.

Потери в ходе реакции составляют 3,54 г. или 2,73 %

Масса реакционной смеси = 125,98 г. или 97,27 %

Масса водного слоя = 60,62 г.

Масса смолы = 65,36 г

ω (относительно циклогексанона) = 167,76 %

Синтез ЦГУ-4

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 9,68 г. (0,0691 моль), вода (в качестве растворителя) – 32,38 г., соляная кислота – 2,80 мл., циклогексанон – 19,48 г. (0,1988 моль). При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1:2,88. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : циклогексанон, равном 2,08:1. Продолжительность синтеза составляет 1 час. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела темно-оранжевый цвет. Основная масса смолы, даже спустя продолжительное время, не застыла при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 64,77г.

Потери в ходе реакции составляют 4,82 г. или 7,40 %

Масса реакционной смеси = 59,95 г. или 92,56 %

Масса водного слоя = 38,45 г.

Масса смолы = 21,50 г.

ω (относительно циклогексанона) = 110,37 %

Синтез ЦГУ-5

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 9,72 г. (0,0694 моль), соляная кислота – 2,80 мл., вода (в качестве растворителя) – 32,50 г., циклогексанон – 19,60 г. (0,2 моль). При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1:2,89. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : циклогексанон, равном 2,07:1. Продолжительность синтеза составляет 2 часа. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела темно-оранжевый цвет. Основная масса смолы, даже спустя продолжительное время, не застыла при комнатной температуре. Материальный баланс для данного синтеза не сводился.

Масса смолы = 18,78 г.

ω (относительно циклогексанона) = 95,82 %

Синтез ЦГУ-6

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: уротропин – 14,0 г. (0,1 моль), соляная кислота – 5,60 мл., вода (в качестве растворителя) – 38,27 г., циклогексанон – 19,60 г. (0,2 моль). При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1:2. В расчете на образующийся в процессе реакции формальдегид : циклогексанон, равном 3:1. Продолжительность синтеза составляет 2 часа. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела светло-желтый цвет. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 76,54 г.

Потери в ходе реакции составляют 3,45 г. или 4,50 %

Масса реакционной смеси = 73,09 г. или 95,49 %

Масса водного слоя = 47,80 г.

Масса смолы = 25,29 г.

ω (относительно циклогексанона) = 129,03 %

Синтез ЦГФ-1

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: циклогексанон – 20,0 г. (0,2041 моль), КОН – 1,12 г., формалин – 20 мл. (0,1102 моль), 20% соляная кислота – 20 мл. При мольном соотношении формальдегид : циклогексанон, равном 1,35:1. Продолжительность синтеза составляет 1,5 часа. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела белый цвет. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 61,12 г.

Масса смолы (основная) = 28,99 г.

Масса смолы (из маточника) = 1,73 г.

ω (относительно циклогексанона) = 153,60 %

Синтез ЦГФ-2

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: циклогексанон – 19,60 г. (0,2 моль), формалин – 30г. (0,16 моль), 50% р-р КОН – 3г. При мольном соотношении формальдегид : циклогексанон, равном 2:1. Продолжительность синтеза составляет 5 минут. После выгрузки из колбы смола застыла, приобрела белый цвет.

Общая загрузка компонентов составляет = 52,60 г.

Потери в ходе реакции составляют 2,28 г. или 4,34%

Масса реакционной смеси = 50,32 г. или 95,67 %

Масса водного слоя = 19,83 г.

Масса смолы = 30,49 г.

ω (относительно циклогексанона) = 155,56 %

Синтез ЦГФ-3

Производим загрузку синтеза в следующей последовательности: циклогексанон – 19,60 г. (0,2 моль), формалин – 30г. (0,16 моль), 10% р-р КОН – 3г. При мольном соотношении формальдегид : циклогексанон, равном 2:1. Продолжительность синтеза составляет 1,5 часа. После выгрузки из колбы смола загустела, приобрела белый цвет с налетом желтизны. Основная масса смолы затвердела при комнатной температуре.

Общая загрузка компонентов составляет = 52,60 г.

Потери в ходе реакции составляют 0,70 г. или 1,33 %

Масса реакционной смеси = 51,90 г. или 98,67 %

Масса водного слоя = 33,10 г.

Масса смолы = 18,80 г.

ω (относительно циклогексанона) = 95,92 %

2.3 Технологическая схема промышленного производства циклогексанонформальдегидной смолы

Аппаратурно-технологическое оформление производства циклогексанонформальдегидных смол аналогично поликонденсационным твердым смолам на основе формальдегида, либо жидким смолам, в случае использования органического растворителя.

Установка промышленного производства циклогексанонформальдегидной смолы мощностью 2950 тонн в год предназначена для получения циклогексанонформальдегидной смолы, используемой в лакокрасочной, мебельной промышленности и полиграфии. Относится к взрывопожароопасным производствам категории А.

На данной установке возможно получение смолы различных марок при соответствующих изменениях рецептуры дозировки сырья и технологии производства.

Исходным сырьем для получения циклогексанонформальдегидной смолы являются циклогексанон, уротропин, изопропиловый спирт, соляная кислота, а также вода, подаваемая в рубашку реактора для охлаждения реакционной смеси. Для придания смоле специальных свойств возможны любые добавки.

Описываемый технологический процесс основан на способе и условиях проведения лабораторной методики синтеза модифицированной циклогексанонформальдегидной смолы, описываемой ниже.

Взвешивают расчетное количество уротропина, растворителя и раствора кислоты. Компоненты помещают в круглодонную колбу, закрепленную на штативе с водяной баней. Сначала смесь нагревают до начала разложения уротропина, которое определяют по появлению аммиака в парах с помощью индикатора. Затем в реактор добавляют циклогексанон. 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.

Далее опишем разработанный технологический процесс.

Уротропин попадает в загрузочный бункер шнекового питателя с ворошителем позиции Е-1 (рисунок 2.4), предназначенный для дробления и размалывания слежавшихся комков уротропина. Установлен на тензометрических датчиках для точного дозирования уротропина в реактор позиции Р-1 (рисунок 2.7), сблокированных с электродвигателем шнекового питателя, фасованный в мешки по 25 кг, поднимаемые посредством кран-балки на необходимую отметку.

Циклогексанон насосами через расходомер, сблокированный с отсекателем поступает со склада хранения в мерник позиции Е-2 (рисунок 2.5). Далее проходит через фильтр, что потенциально исключает попадание в реактор позиции Р-1 посторонней грубодисперсной фазы.

Изопропиловый спирт насосами через расходомер, сблокированный с отсекателем поступает со склада хранения в мерник позиции Е-3 (рисунок 2.8).

Соляная кислота бочковым насосом перекачивается из емкости хранения через расходомер, сблокированный с отсекателем в мерник позиции Е-3 одновременно с растворителем. После чего смесь реагентов проходит через фильтр, который предназначен для очистки реагентов от грубо дисперсных включений и попадает в реактор позиции Р-1.

Приготовление и корректировку рецептуры смолы можно проводить путем добавления бочковым насосом из емкостей хранения необходимых реагентов в мерник позиции Е-3.

Технологический процесс варки циклогексанонформальдегидной смолы проводится в реакторе позиции Р-1 (рисунок 2.7) периодическим способом.

Исходные реагенты загружаются в порядке:

- 1) Уротропин
- 2) Растворитель и Катализатор (HCl)
- 3) Циклогексанон

Реактор позиции Р-1 представляет собой цилиндрический аппарат, снабженный изнутри электрическим змеевиком, который выполняет роль нагревателя реакционной смеси. Снаружи реактор снабжен рубашкой, служащей для охлаждения реакционной смеси путем подачи холодной воды из специально выделенной линии.

Реактор позиции Р-1 снабжен рамной мешалкой для её перемешивания, учитывая то, что получаемый продукт будет довольно вязким, была выбрана мешалка именно этого типа. Диаметр аппарата 2600 мм, высота 6325 мм, объем аппарата 16м³, число оборотов мешалки – 32 об/мин. Аппарат теплоизолирован.

С момента загрузки всех реагентов в реактор позиции Р-1, подается электрическое питание, процесс синтеза смолы можно считать начатым. Время синтеза варьируется в районе 4-8 часов. Синтез проводится при температуре 90 – 110 °С [40]. В процессе синтеза, пары реагентов конденсируются в теплообменнике-конденсаторе позиции Т-1 (рисунок 2.8) и возвращаются в реакционную смесь. Не сконденсировавшиеся пары реагентов улавливаются на гидрозатворе позиции Г-1 на линии после теплообменника-конденсатора позиции Т-1 (рисунок 2.9).

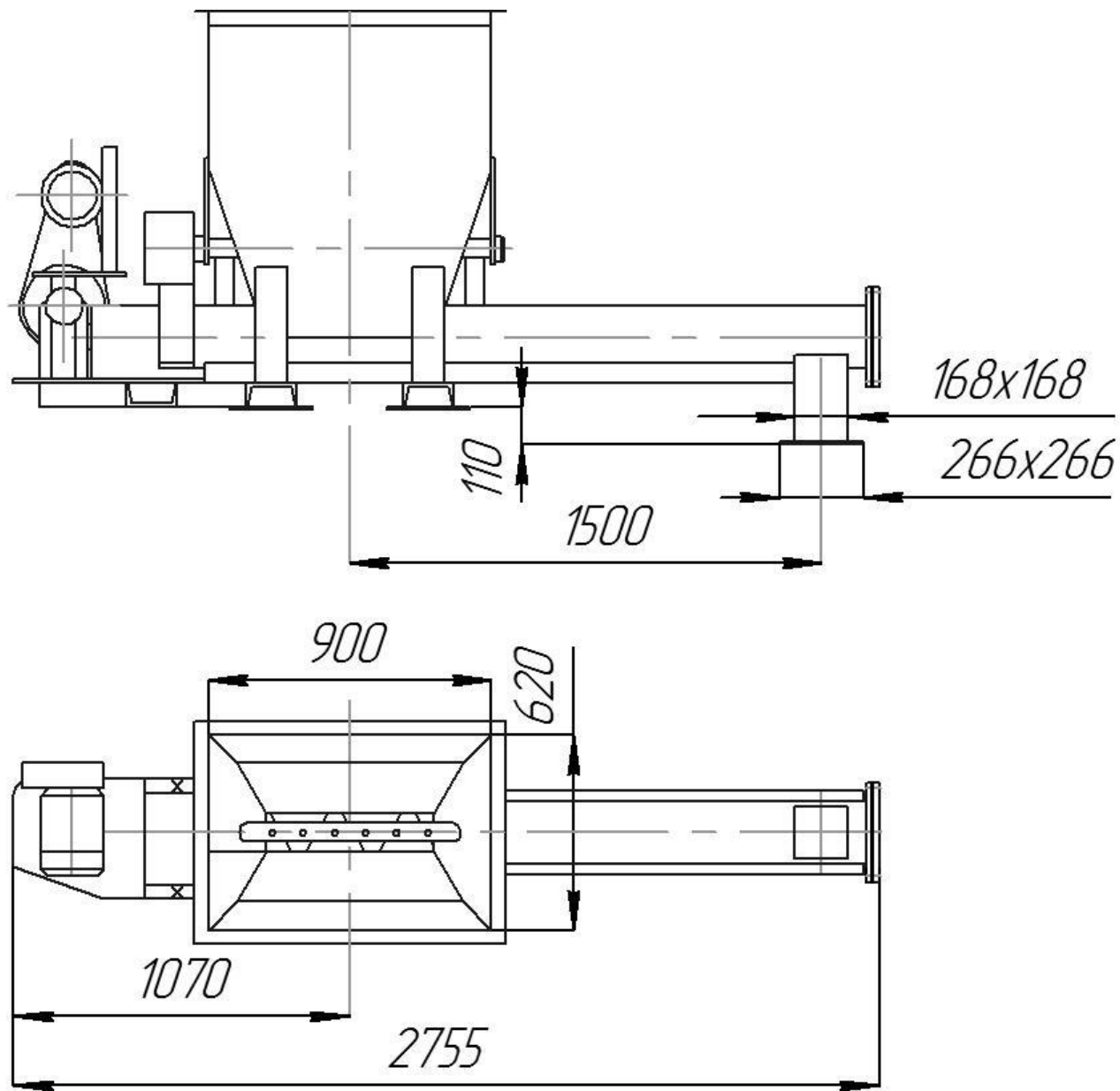
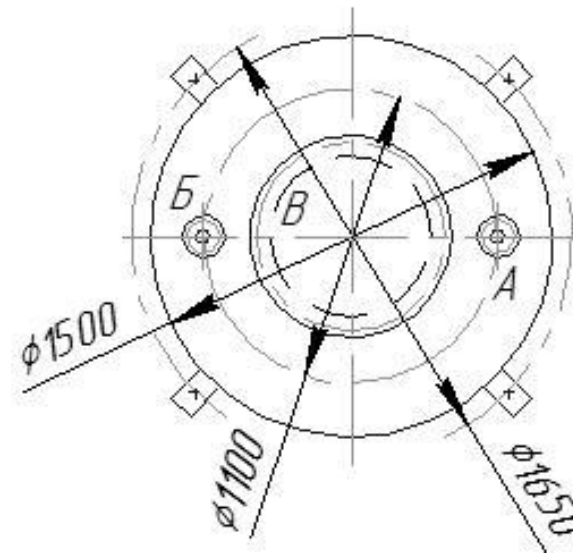
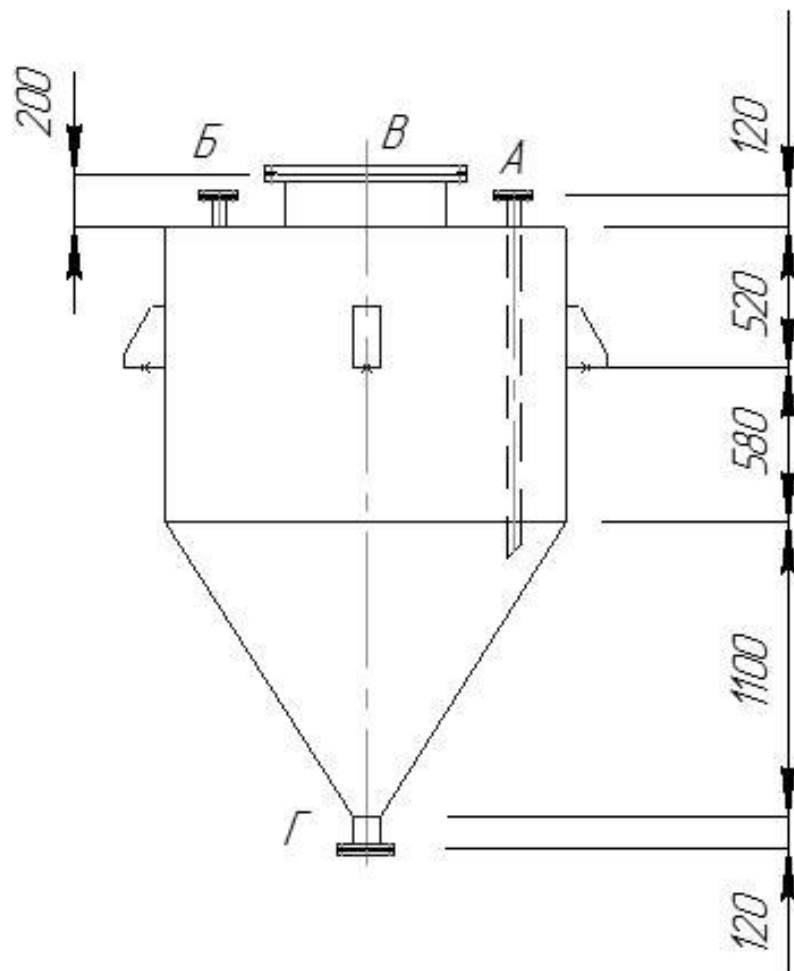
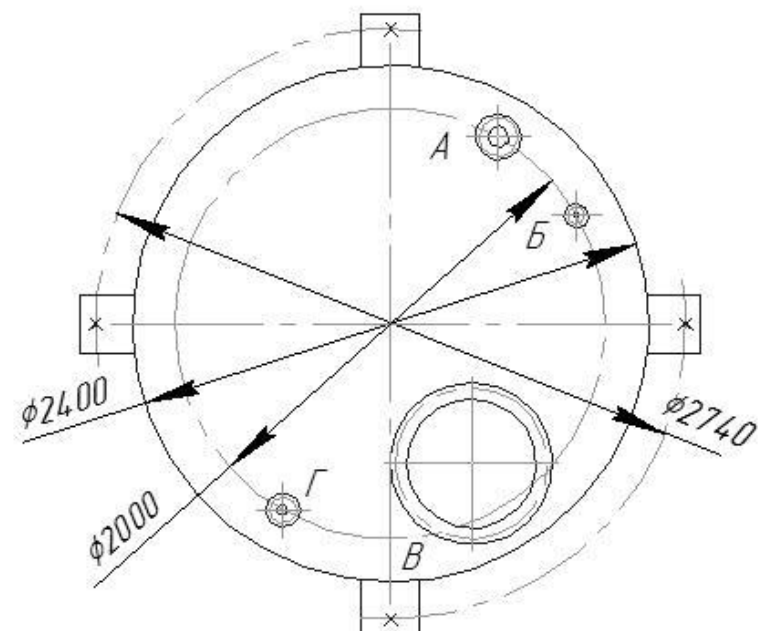
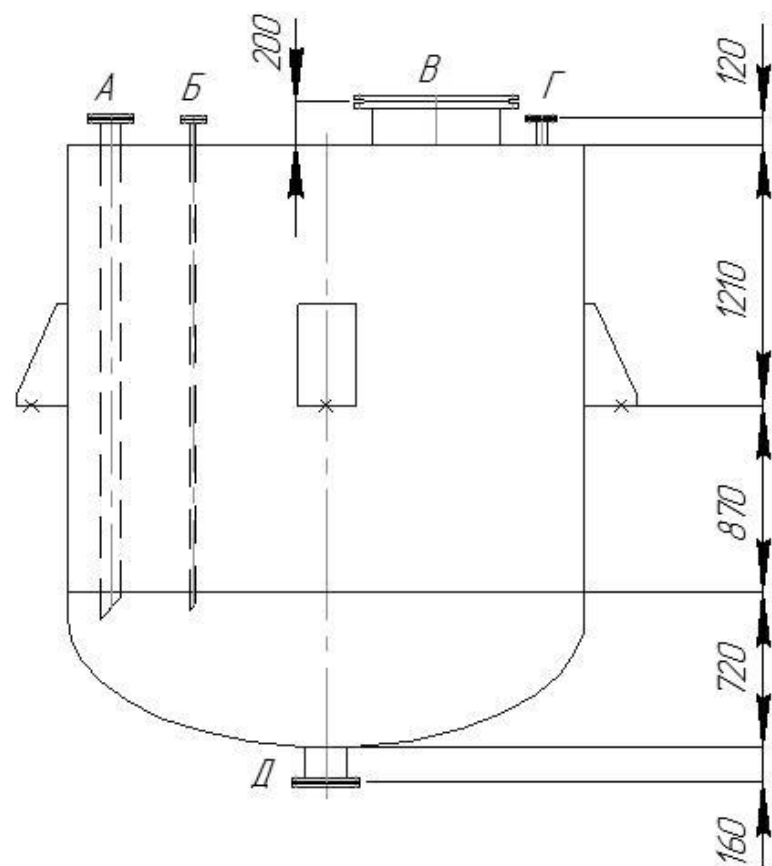


Рисунок 2.4 – Питатель шнековый с бункером и ворошителем (Е-1)



- А – вход циклогексанона – Ду50 (с опуском)*
- Б – воздушка – Ду50*
- В – люк – Ду600*
- Г – выход продукта – Ду100*

Рисунок 2.5 – Мерник для дозирования циклогексанона (Е-2)



- A – вход изопропилового спирта – Ду100 (с опуском)*
Б – вход HCl – Ду25 (с опуском)
В – люк – Ду600
Г – воздушка – Ду50
Д – выход продукта – Ду200

Рисунок 2.6 – Мерник для дозирования изопропилового спирта и соляной кислоты (Е-3)

Реактор позиции Р-1 снабжен рамной мешалкой для её перемешивания, учитывая то, что получаемый продукт будет довольно вязким, была выбрана мешалка именно этого типа. Диаметр аппарата 2600 мм, высота 6325 мм, объем аппарата 16м³, число оборотов мешалки – 32 об/мин. Аппарат теплоизолирован.

С момента загрузки всех реагентов в реактор позиции Р-1, подается электрическое питание, процесс синтеза смолы можно считать начатым. Время синтеза варьируется в районе 4-8 часов. Синтез проводится при температуре 90 – 110 °С [40]. В процессе синтеза, пары реагентов конденсируются в теплообменнике-конденсаторе позиции Т-1 (рисунок 2.8) и возвращаются в реакционную смесь. Не сконденсировавшиеся пары реагентов улавливаются на гидрозатворе позиции Г-1 на линии после теплообменника-конденсатора позиции Т-1 (рисунок 2.9).

По окончании варки смола самотеком сливается в приемник позиции Е-4 (рисунок 2.10), откуда перекачивается шестеренными насосами поз Н-1/1,2. Выбор растворителя в начале реакции влияет на то, будет ли образован водяной слой, при извлечении продукта из реактора позиции Р-1 в приемник позиции Е-4, либо водяной слой будет отсутствовать. В случае, когда водяной слой присутствует, продукт, вместе с водяным слоем подается на ротационный гранулятор позиции ГР-1 (рисунок 2.11) для получения сухих гранул продукта. Для дальнейшей сушки и фасовки гранул в мешки по 25 кг.

Если же водяной слой отсутствует, то полученный, не разделенный на фракции, продукт, не подвергаясь сушке, в качестве готового продукта подается на склад готовой продукции. Готовая жидкая смола фасуется в бочки V=200 литров.

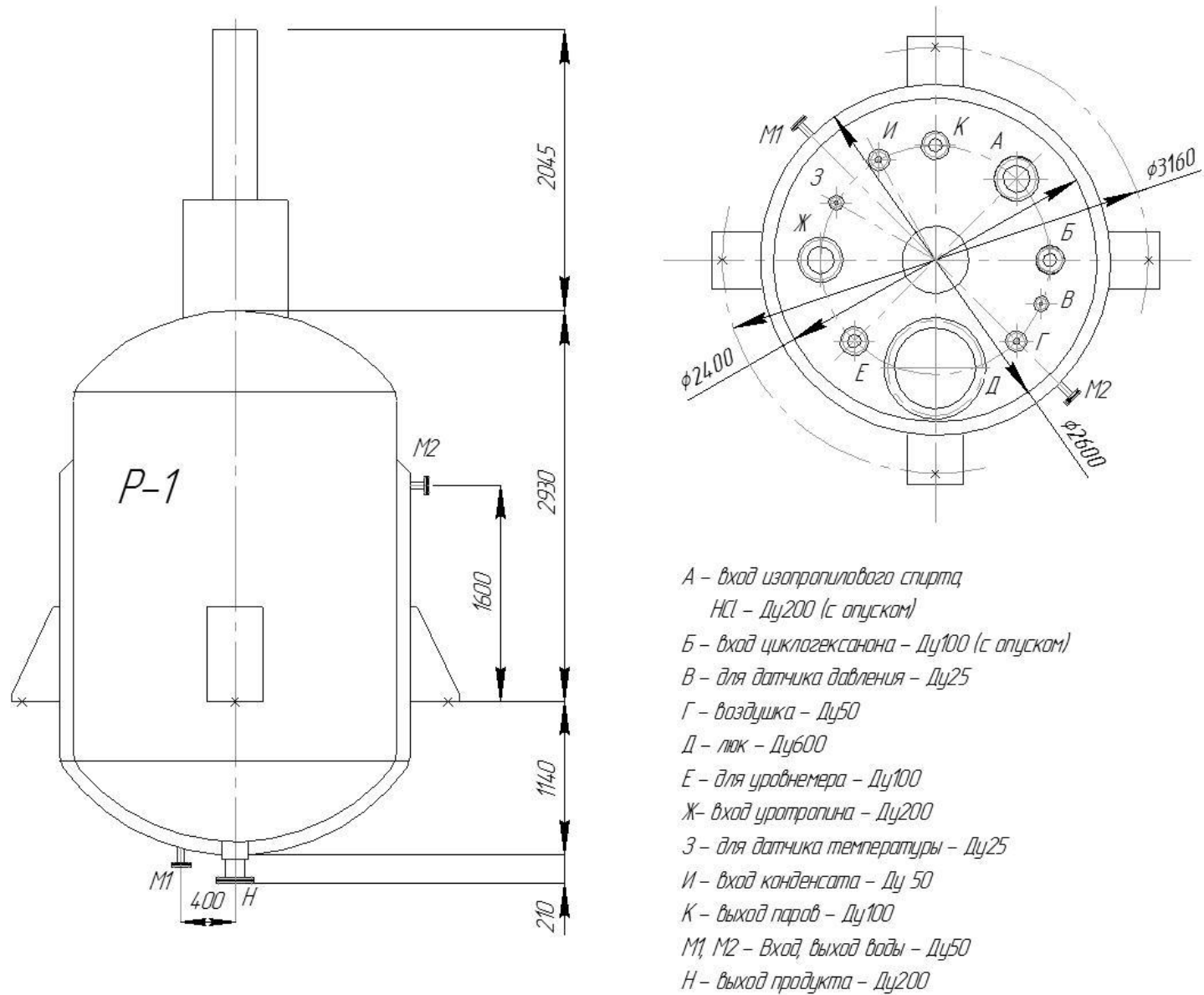
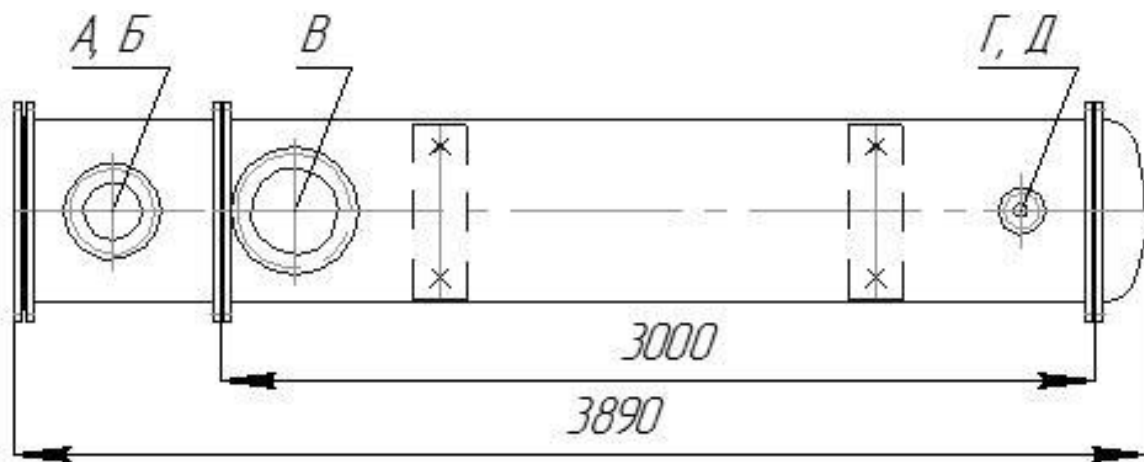


Рисунок 2.7 – Реактор синтеза циклогексанонформальдегидной смолы (Р-1)



- А – вход воды – Ду200*
- Б – выход воды – Ду200*
- В – вход паров – Ду300*
- Г – выход конденсата – Ду100*
- Д – выход отдувок – Ду50*

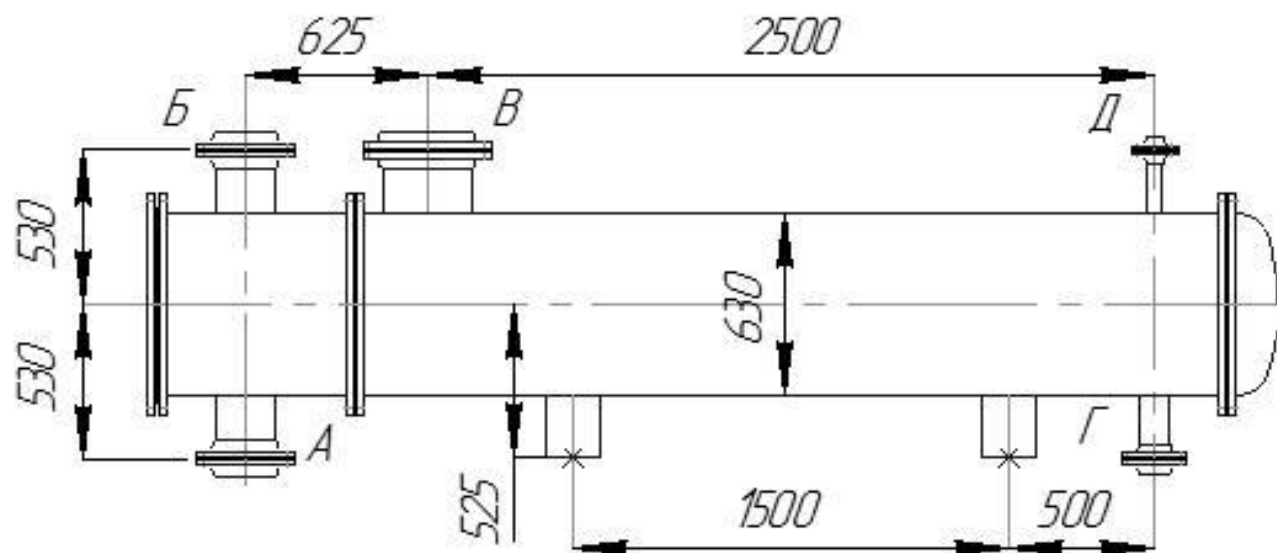
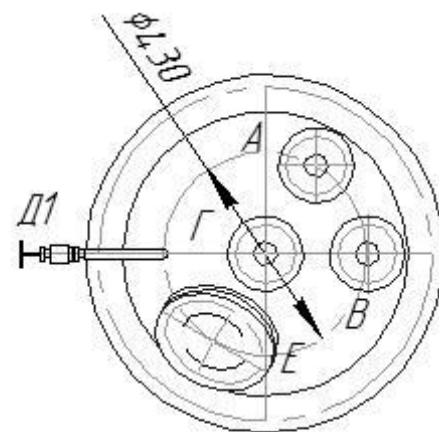
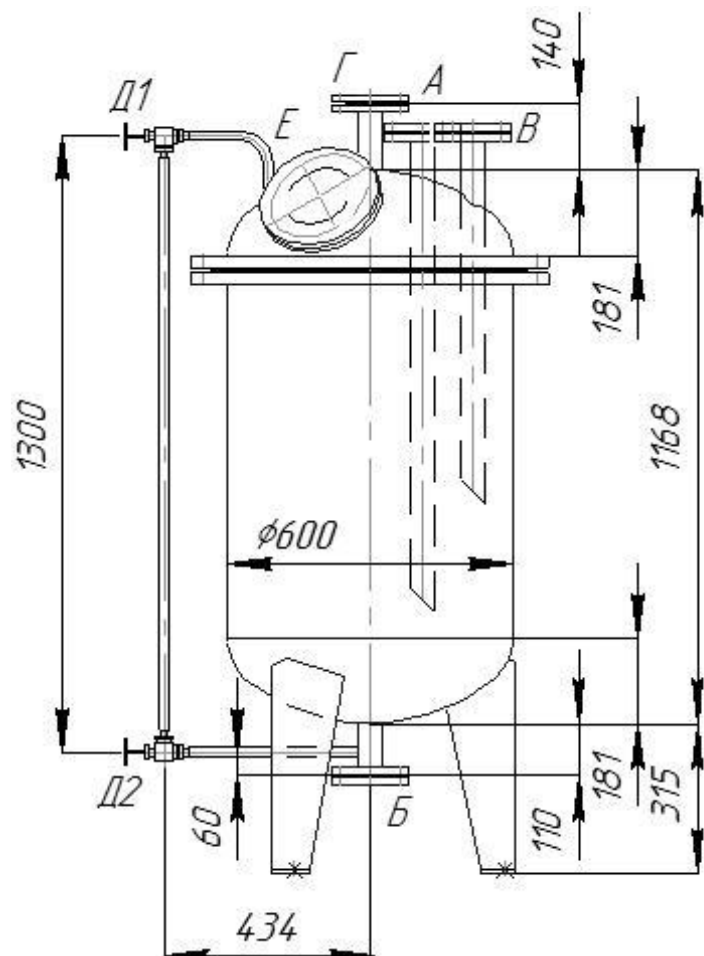


Рисунок 2.8 – Конденсатор с неподвижными трубными решетками горизонтальный (Т-1)



А – вход воды – Ду50
Б – выход воды в ХЗК – Ду50
В – вход отдувок – Ду50
Г – воздушка – Ду50

Д1, Д2 – для мерного стекла – Ду20
Е – люк – Ду150

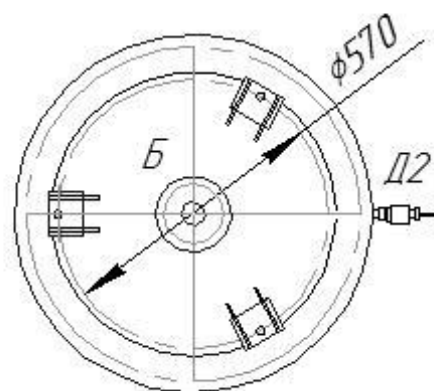


Рисунок 2.9 – Гидрозатор (Г-1)

Все стоки, образующиеся при промывке оборудования и трубопроводов, а также некондиционная смола сливаются в емкости позиции Е-5 (рисунок 2.12). По мере накопления стоки из емкости Е-5 насосом откачиваются в авто бойлер и отправляются на утилизацию.

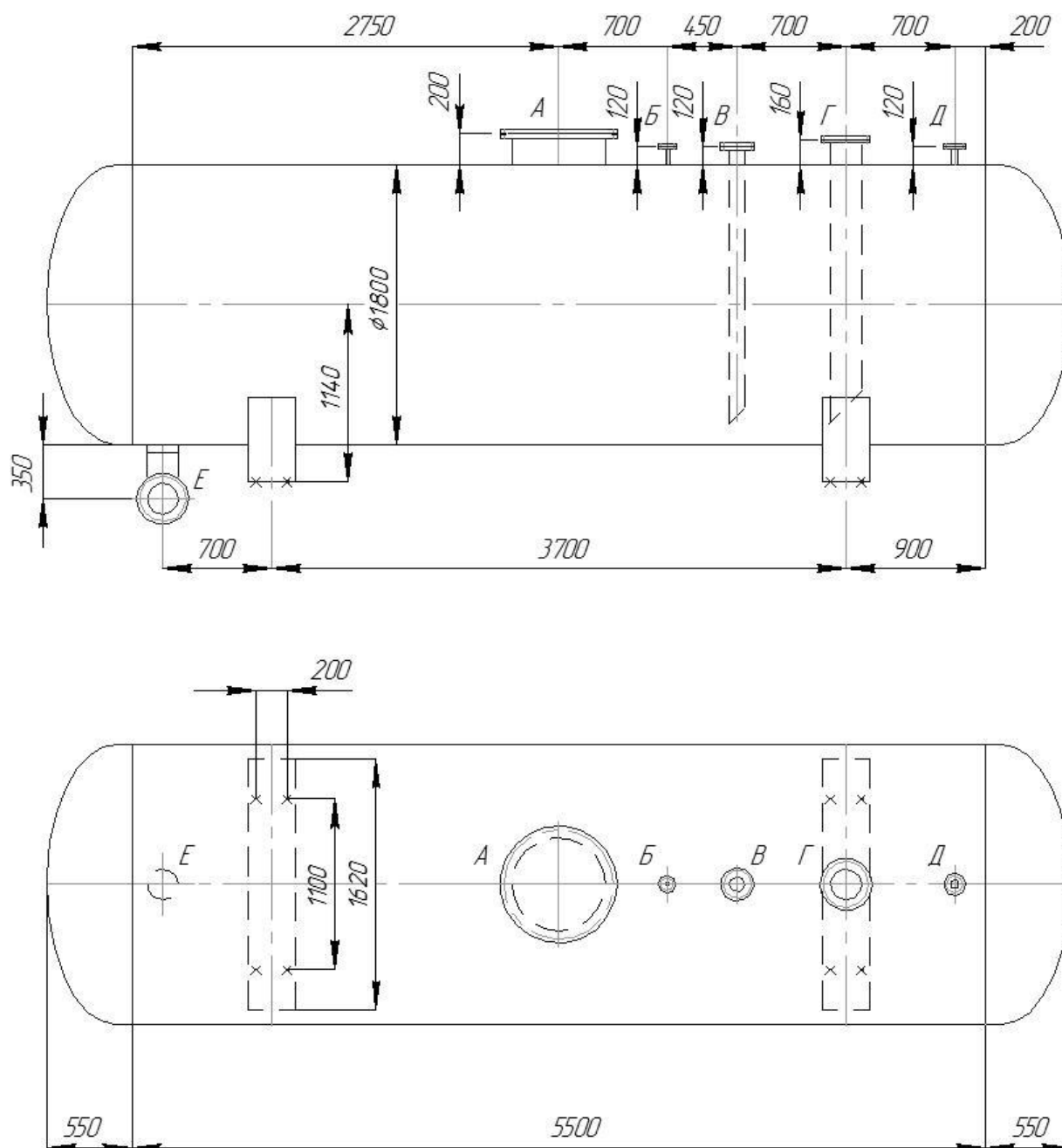
После слива некондиционной смолы все оборудование, насосы и трубопроводы промываются водой.

Помещение установки снабжено приточно-вытяжной вентиляцией с большой кратностью воздухообмена для предотвращения образования взрывных концентраций реагентов, а также своевременному удалению паров и пыли реагентов из зоны реактора позиции Р-1 и мерников реагентов.

При работе с реагентами необходимо строго соблюдать требования промышленной безопасности.

Рабочее пространство установки по производству смол имеет различные рабочие зоны. Наибольшую опасность представляют зоны вблизи аппаратов, емкостей, насосов и иного оборудования, имеющие физические и химические опасные производственные факторы. Нахождение в этих зонах допускается только для осуществления и поддержания технологического процесса. Ремонтные и наладочные работы, уборка помещения в этих зонах допускается только при неработающем обесточенном оборудовании.

Основной зоной для нахождения персонала является ЦПУ, а также другие, не представляющие высокой потенциальной опасности зоны. В зоне ЦПУ, следя за показаниями приборов, необходимо соблюдать внимание и сосредоточенность, не отвлекаться во избежание превышения допустимых нагрузок на аппараты и создания аварийных ситуаций.

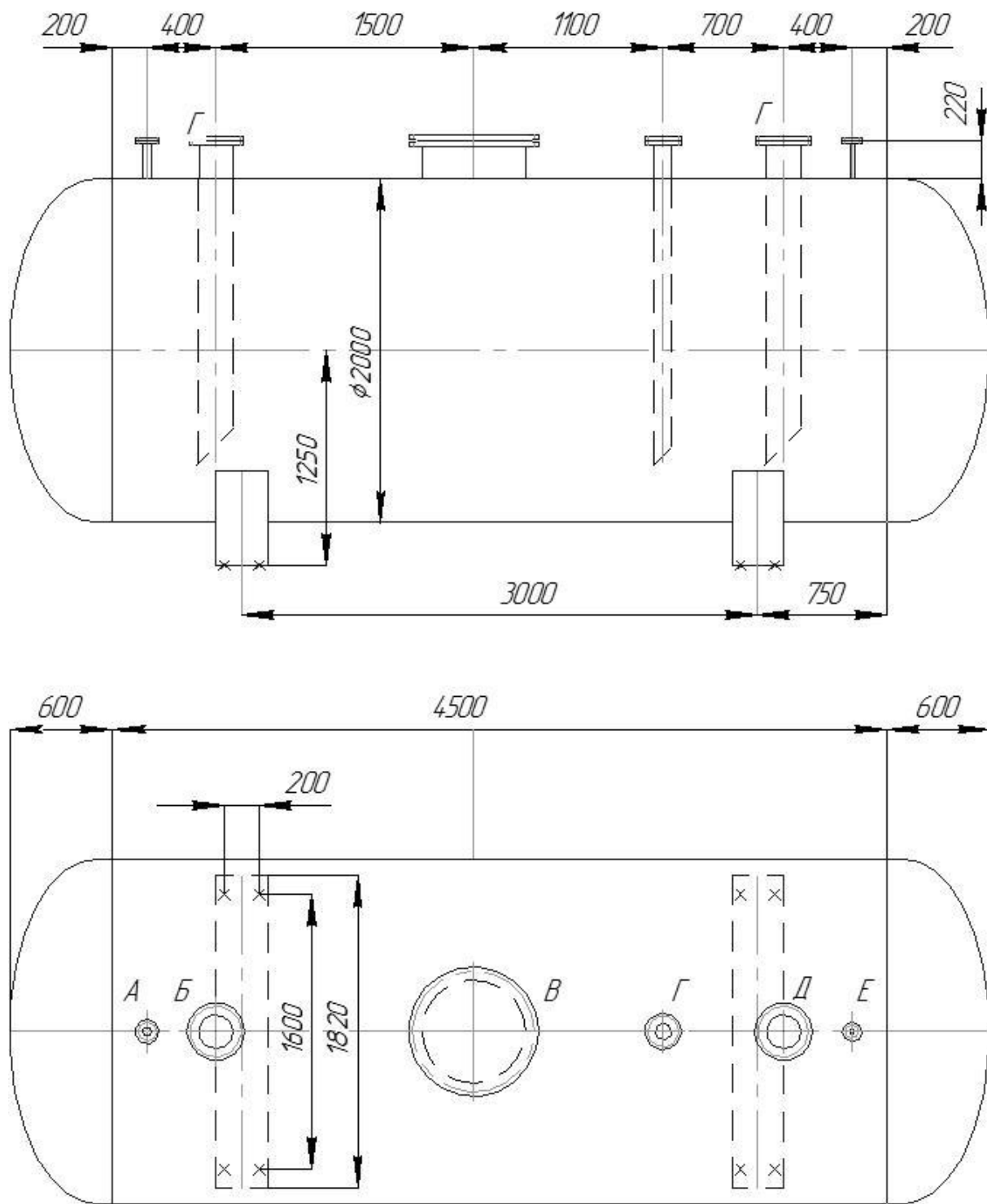


- A - люк - Ду600*
- Б - для датчика давления - Ду25*
- В - для уровнемера - Ду100 (с опуском)*
- Г - вход продукта - Ду200 (с опуском)*
- Д - воздушка - Ду50*
- Е - выход продукта - Ду200*

Рисунок 2.10 – Емкость-приемник циклогексанонформальдегидной смолы (Е-4)



Рисунок 2.11 – Ротационный гранулятор (ГР-1)



- А - воздушка - Ду50*
- Б - вход продукта - Ду200 (с опуском)*
- В - люк - Ду600*
- Г - для уровнемера - Ду100 (с опуском)*
- Д - выход продукта - Ду200 (с опуском)*
- Е - для датчика давления*

Рисунок 2.12 – Емкость-сборник аварийных проливов (Е-5)

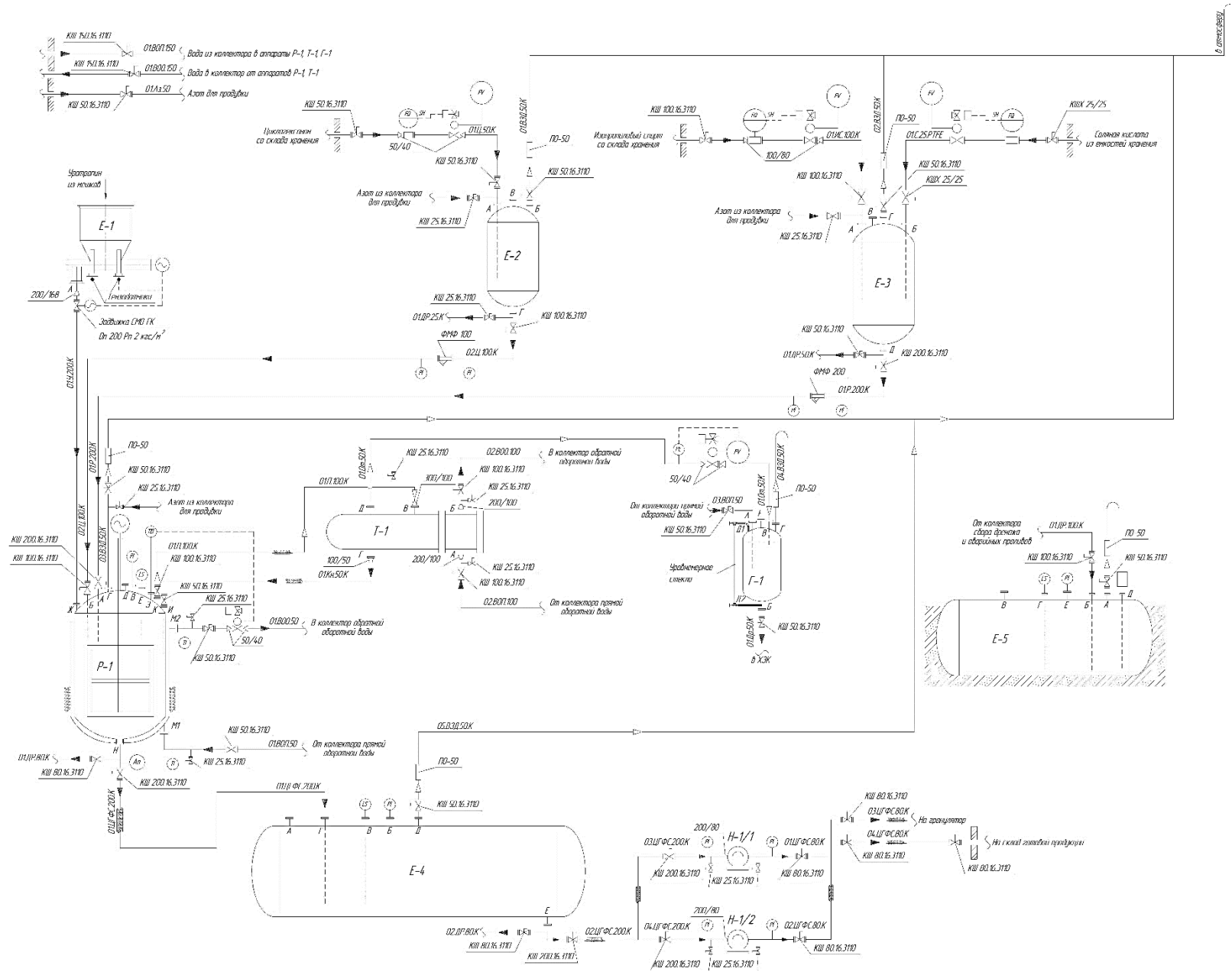


Рисунок 2.13 – Монтажно-технологическая схема производства циклогексанонформальдегидной смолы

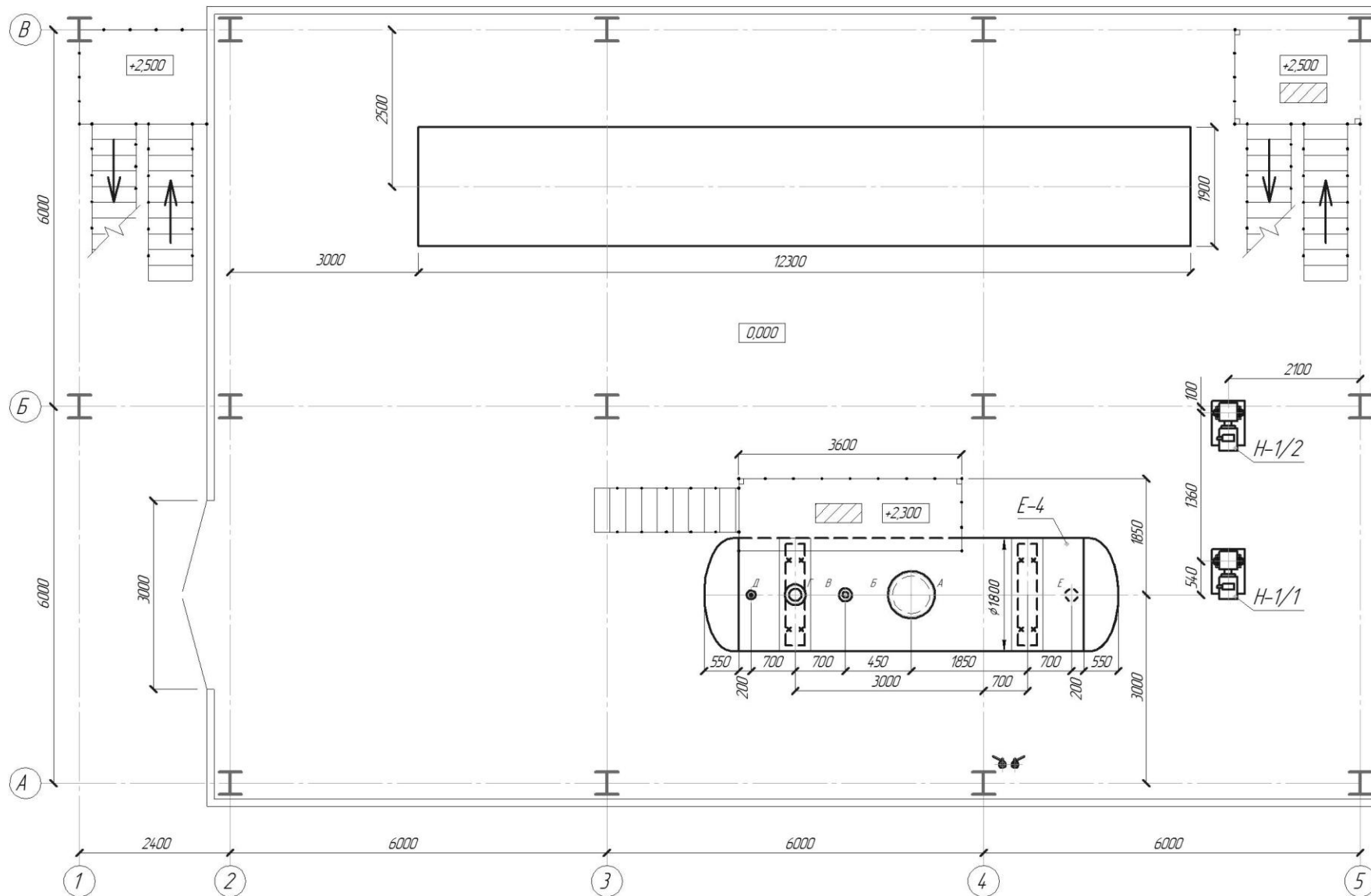


Рисунок 2.14 – Компоновка оборудования план на отметке 0,000 метров

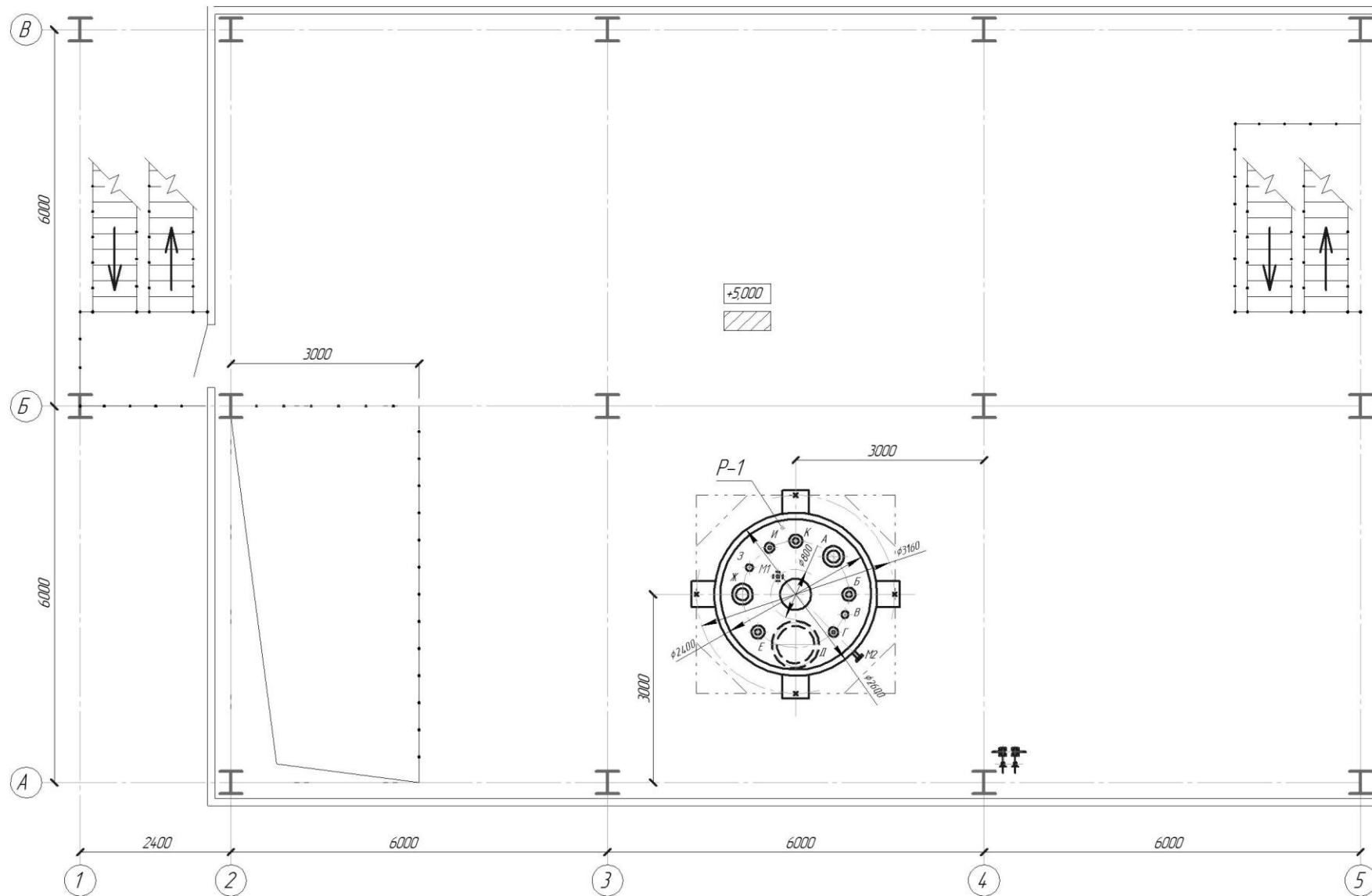


Рисунок 2.15 – Компоновка оборудования план на отметке +5,000 метров

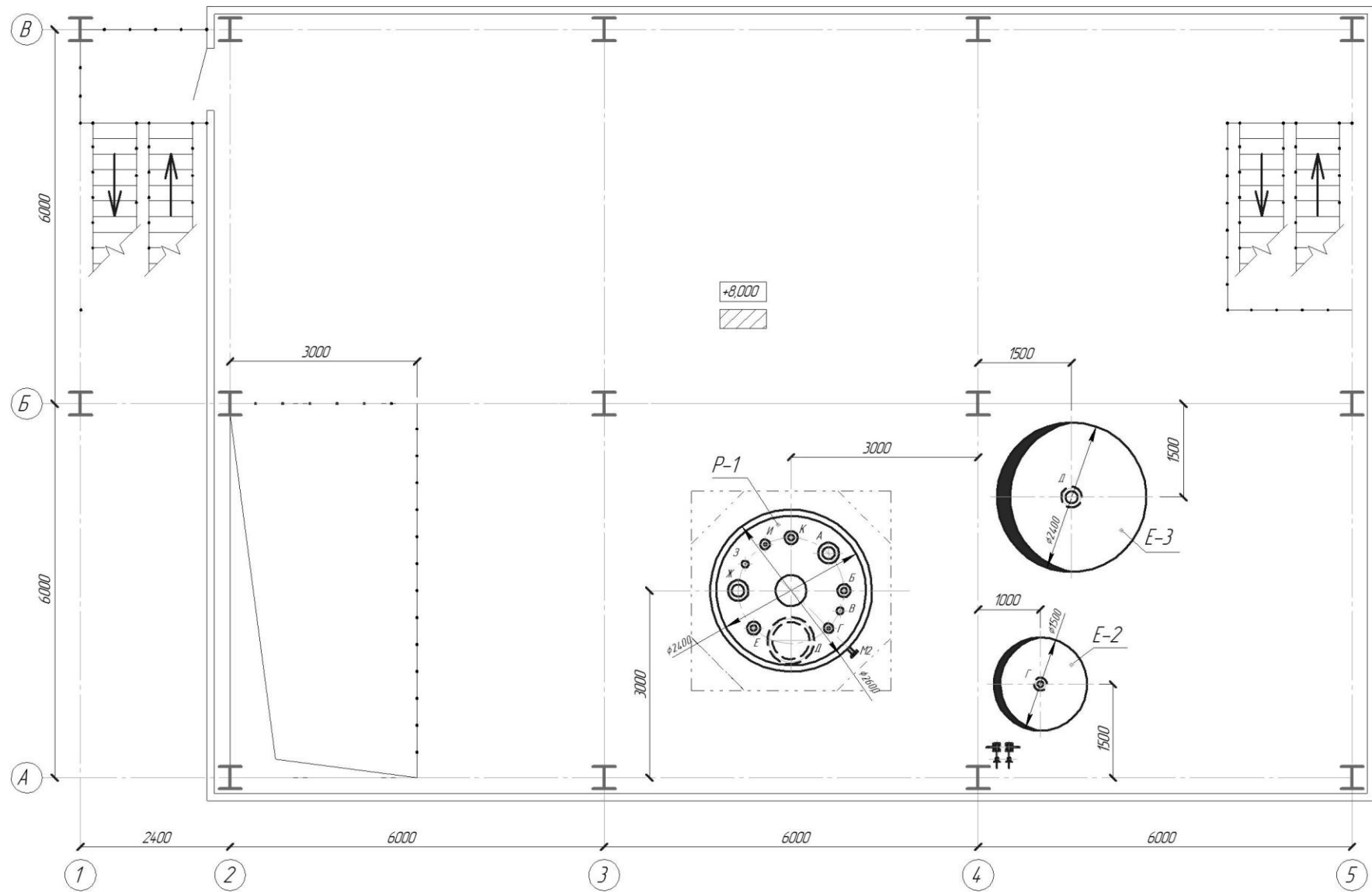


Рисунок 2.16 – Компонировка оборудования план на отметке +8,000 метров

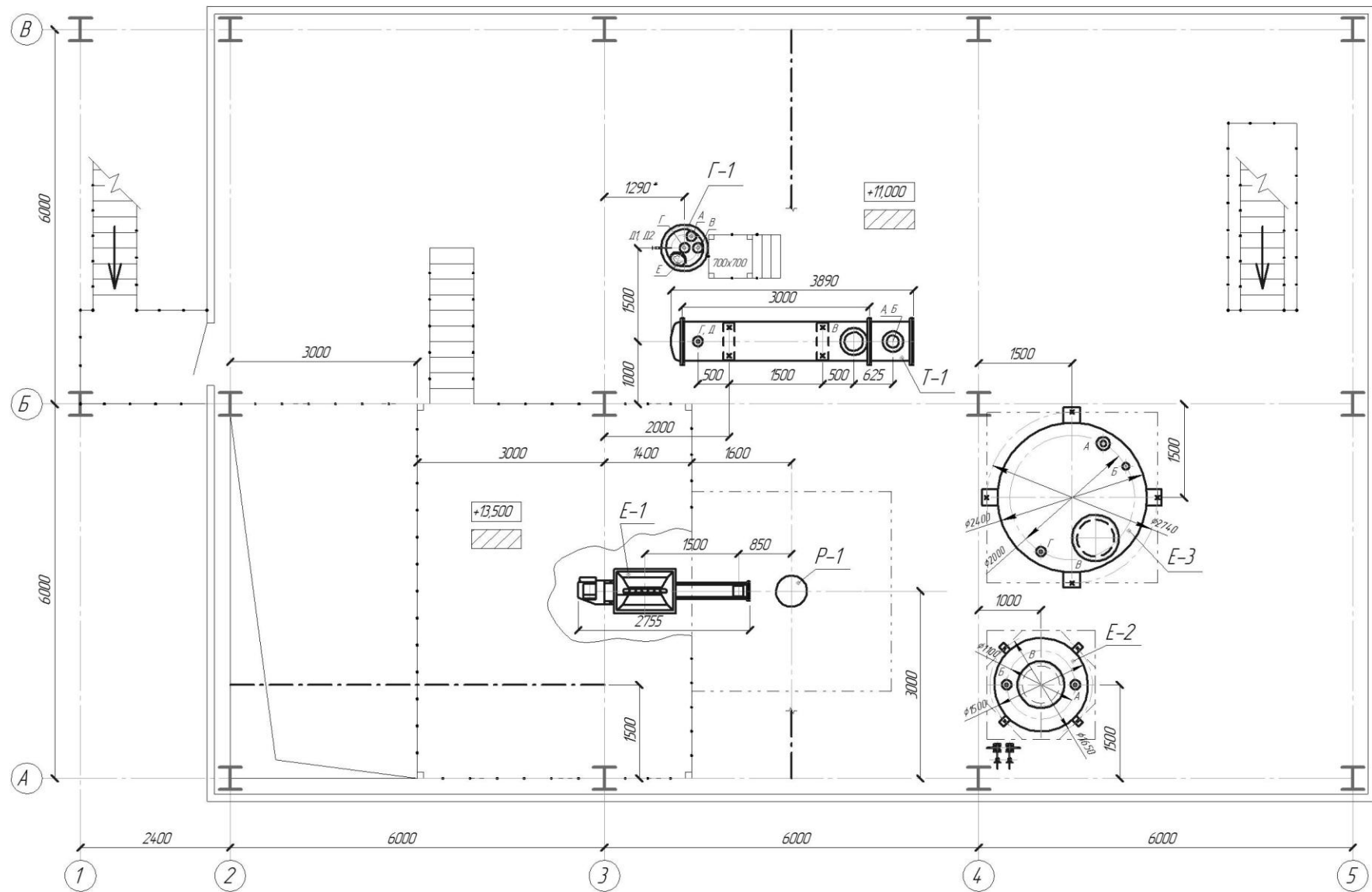


Рисунок 2.17 – Компонировка оборудования план на отметке +11,000 и +13,500 метров

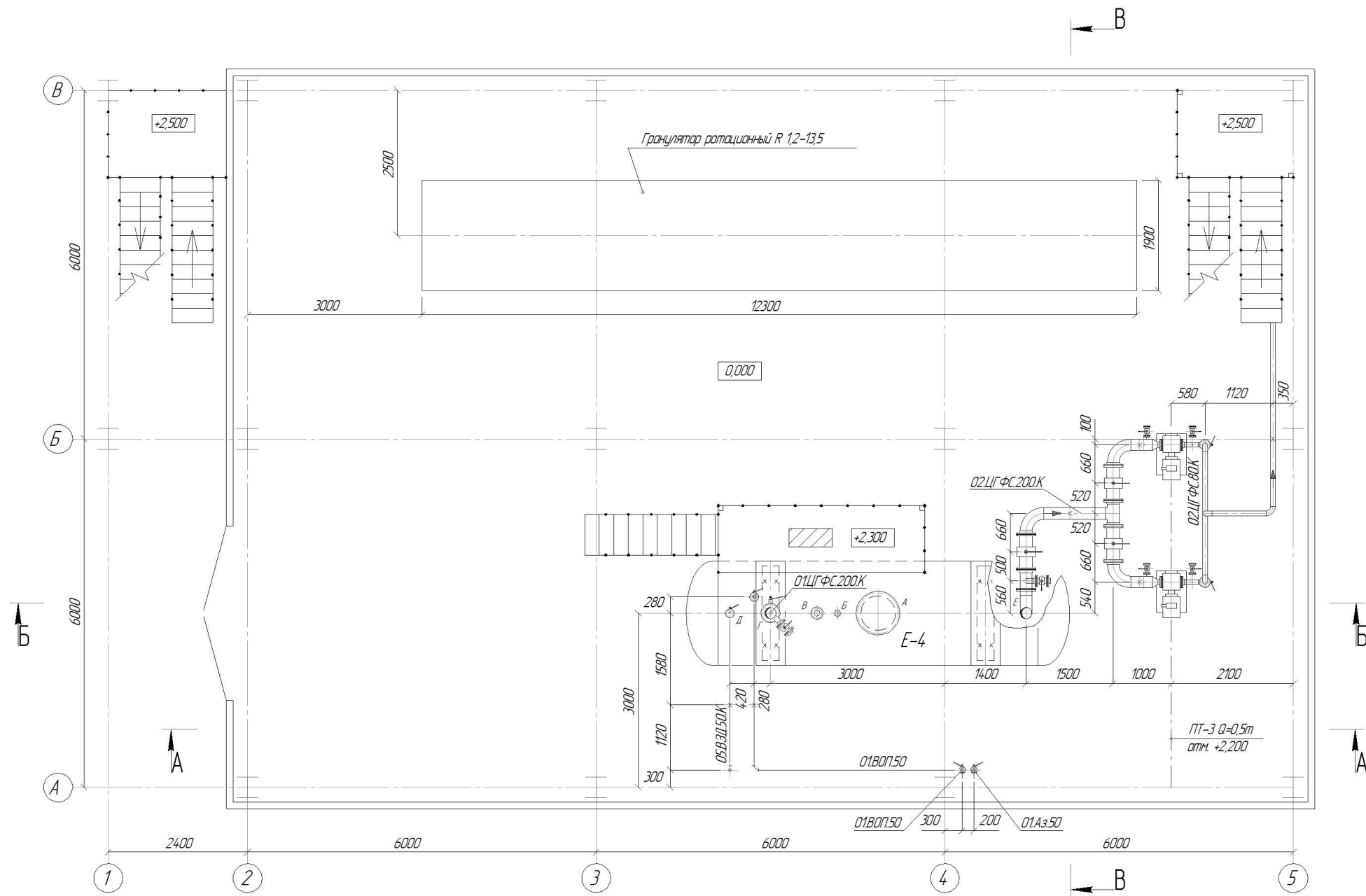


Рисунок 2.18 – Монтажный чертеж обвязки оборудования на отметке 0,000 метров

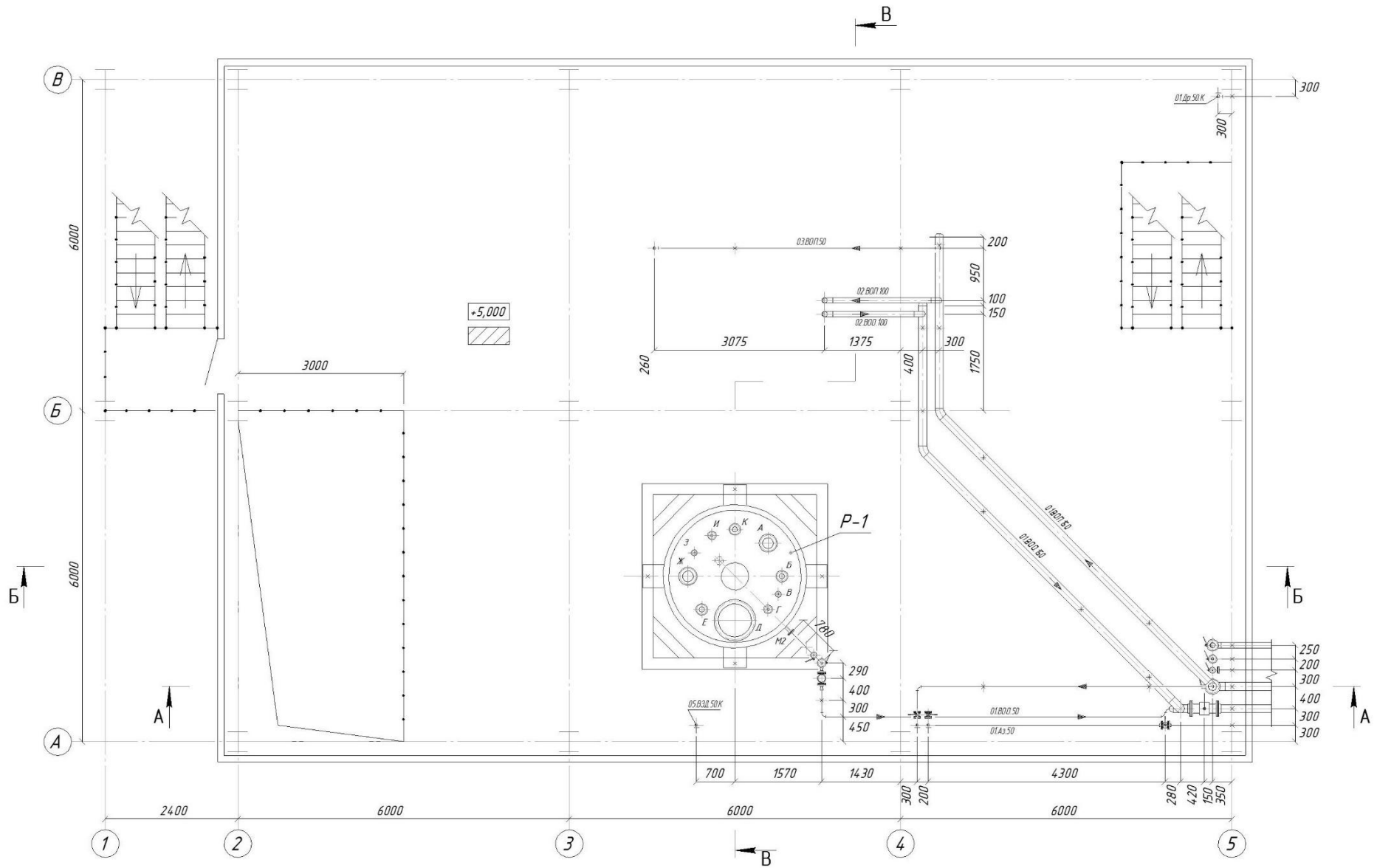


Рисунок 2.19 – Монтажный чертеж обвязки оборудования на отметке +5,000 метров

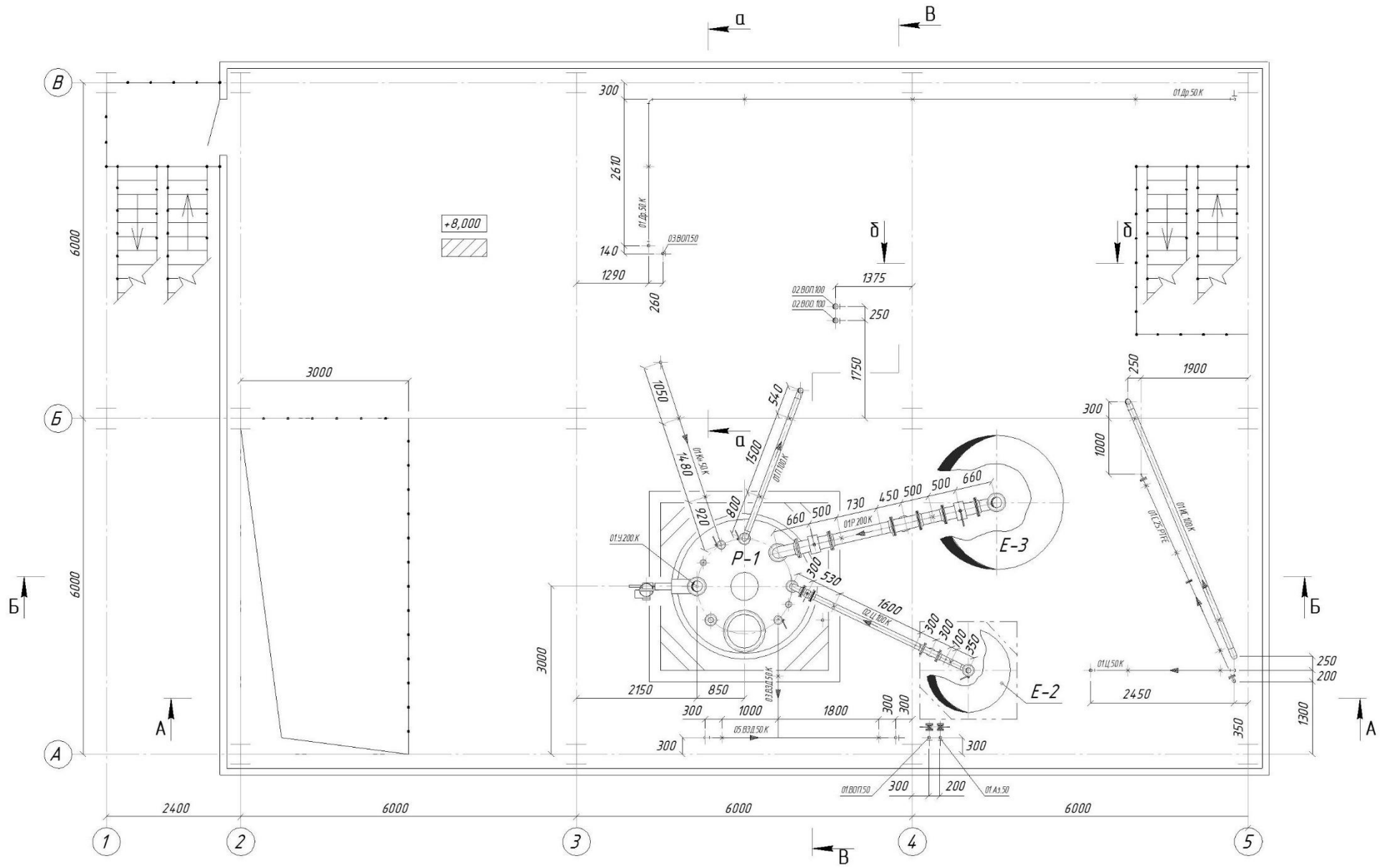


Рисунок 2.20 – Монтажный чертеж обвязки оборудования на отметке +8,000 метров

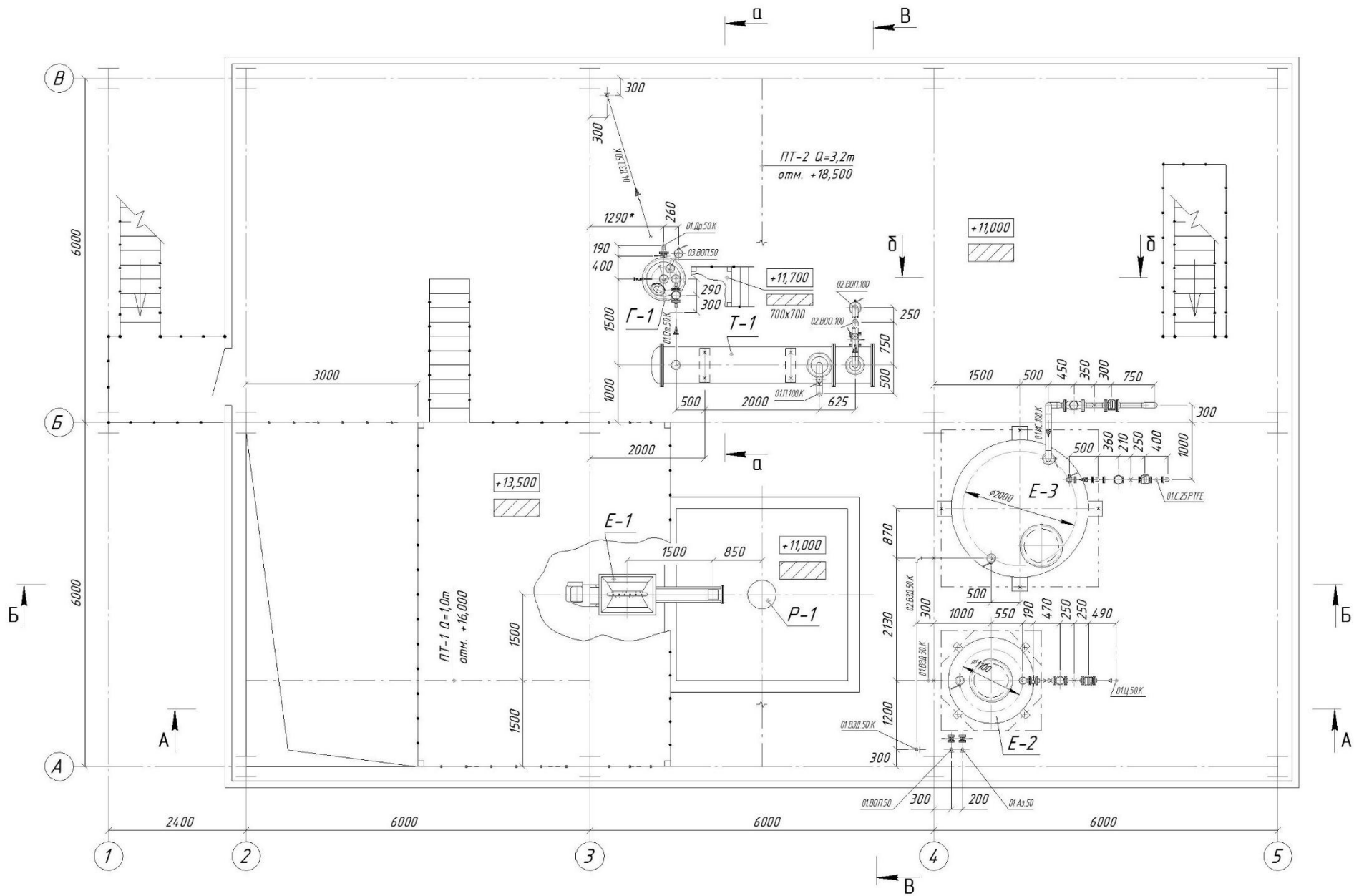


Рисунок 2.21 – Монтажный чертеж обвязки оборудования на отметке +11,000 метров

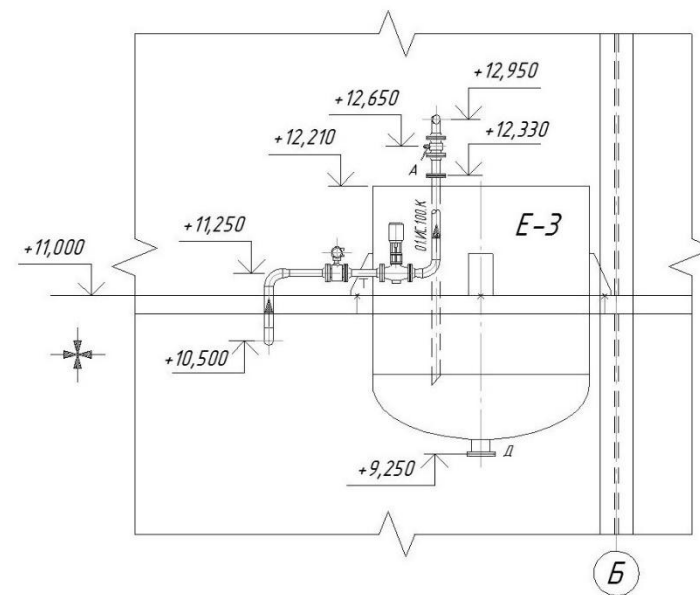
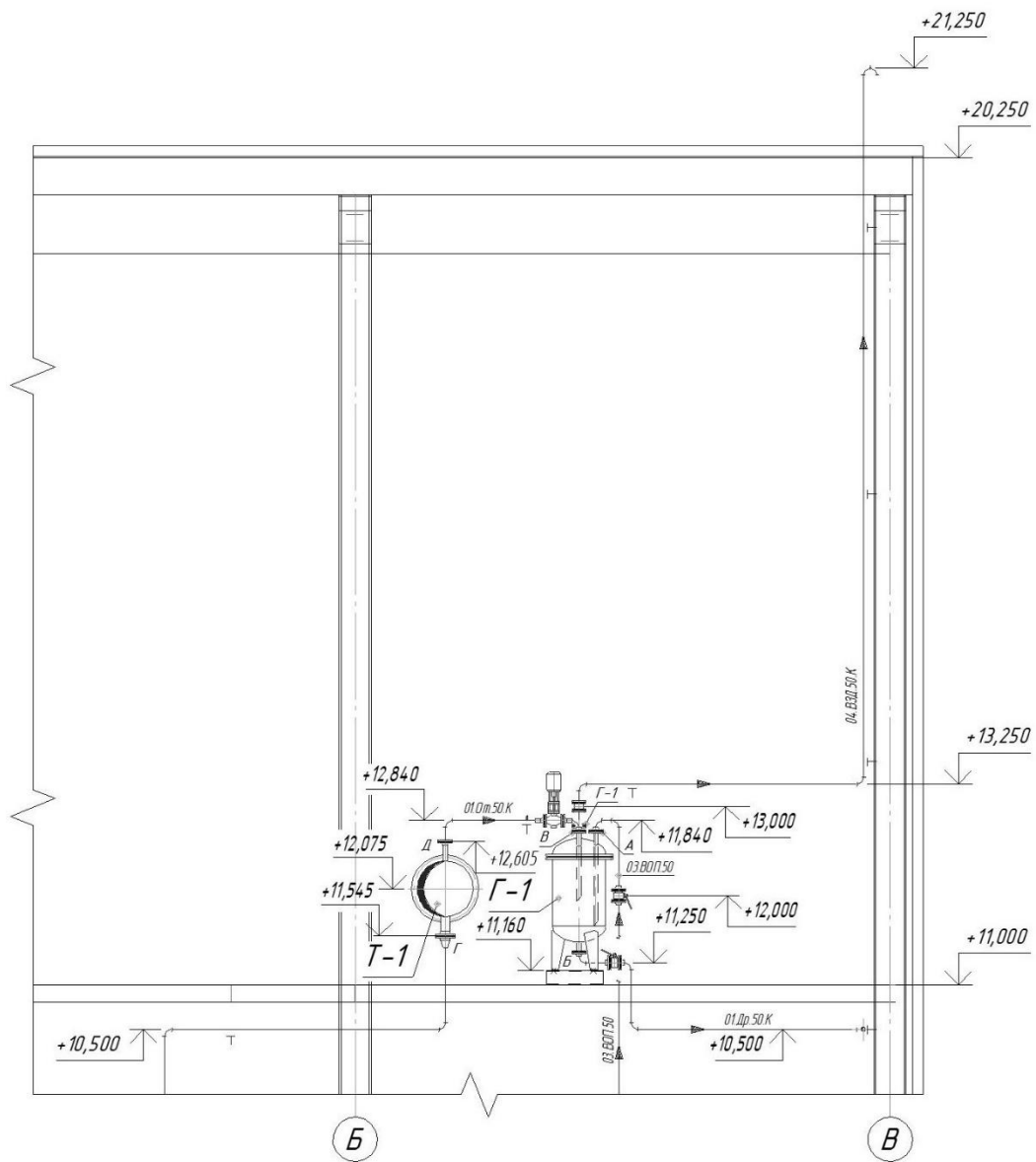


Рисунок 2.22 – Монтажный чертеж обвязки оборудования сечения а-а, б-б

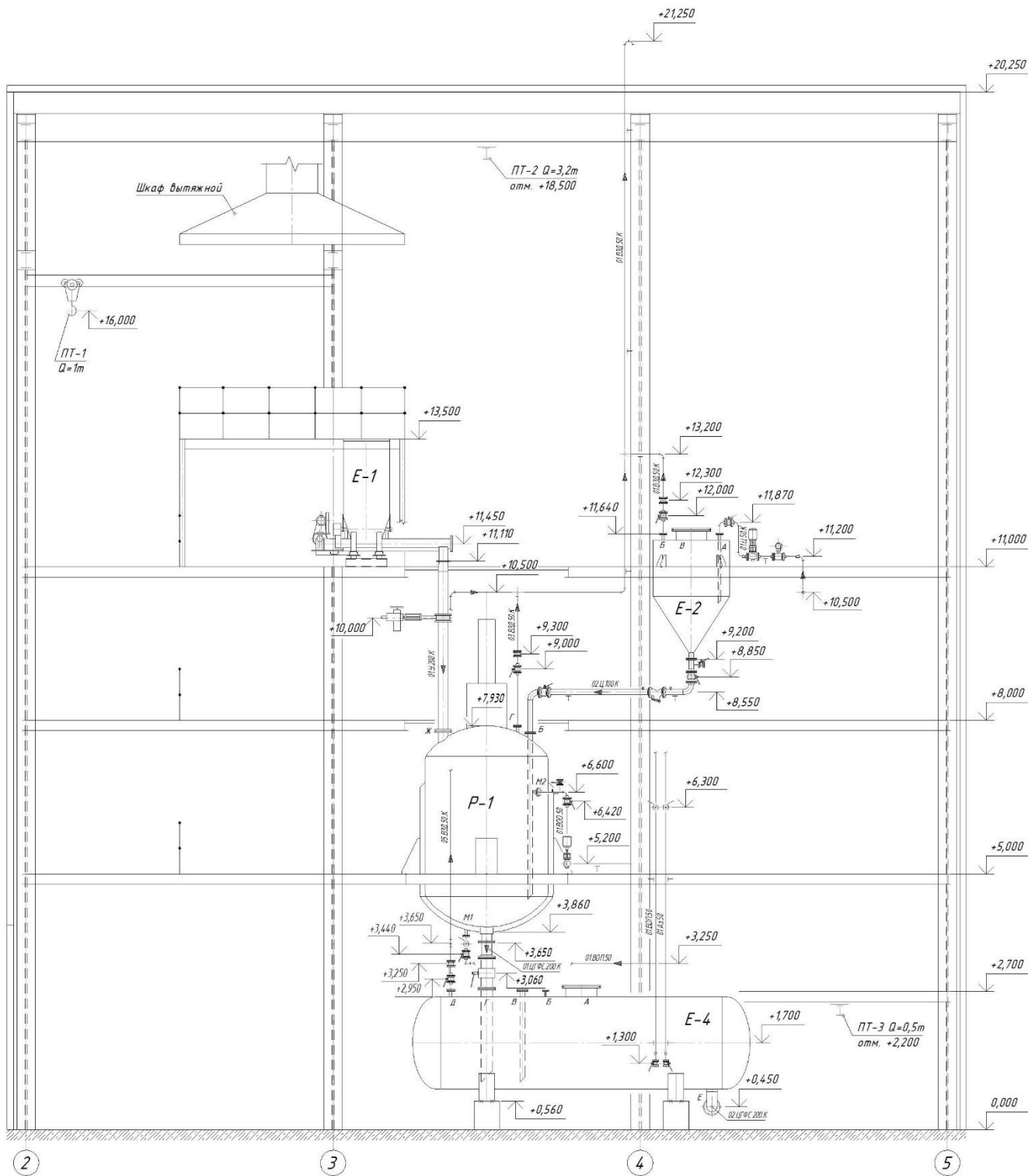


Рисунок 2.23 – Монтажный чертеж обвязки оборудования разрез А-А

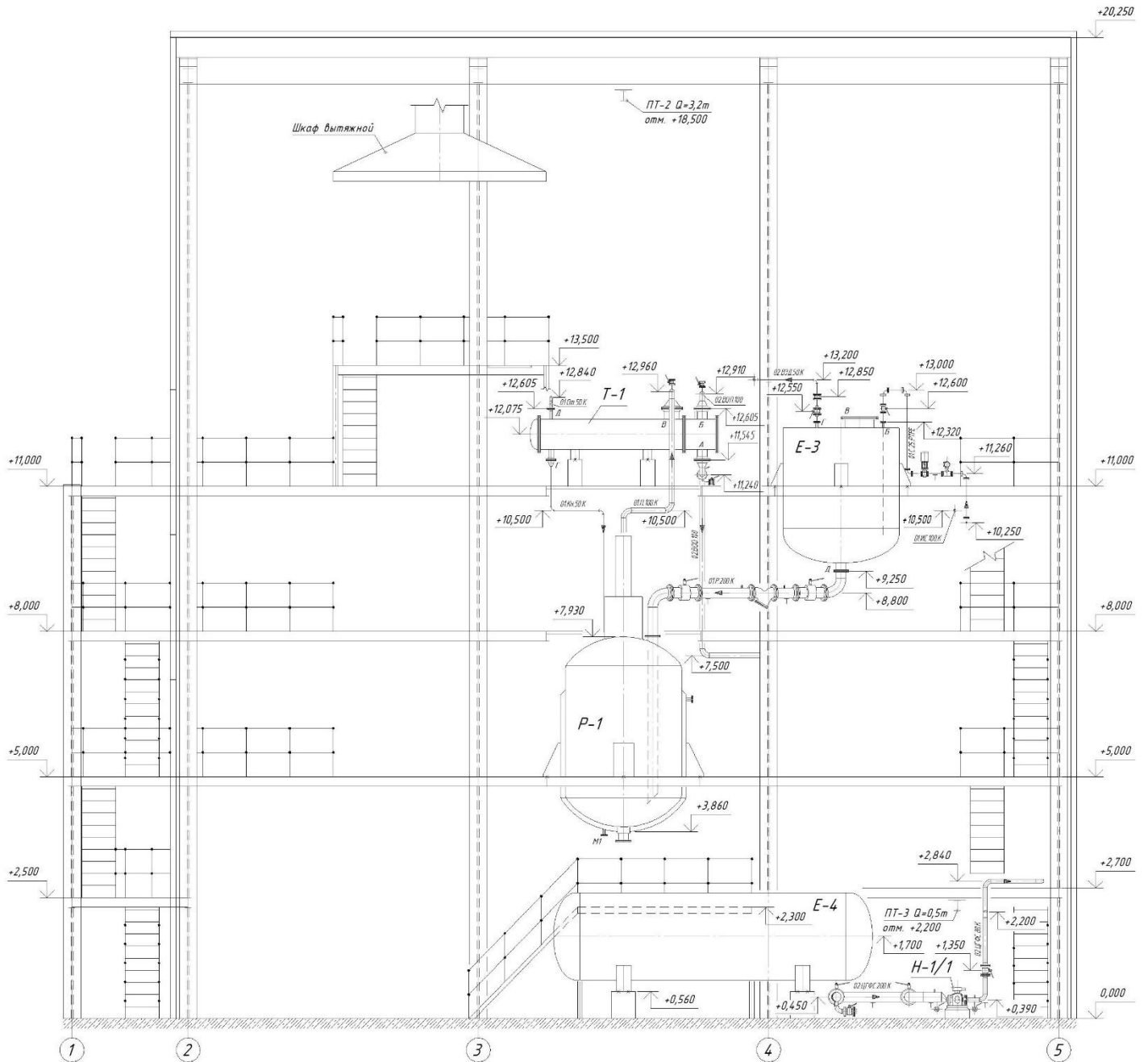


Рисунок 2.24 – Монтажный чертеж обвязки оборудования разрез Б-Б

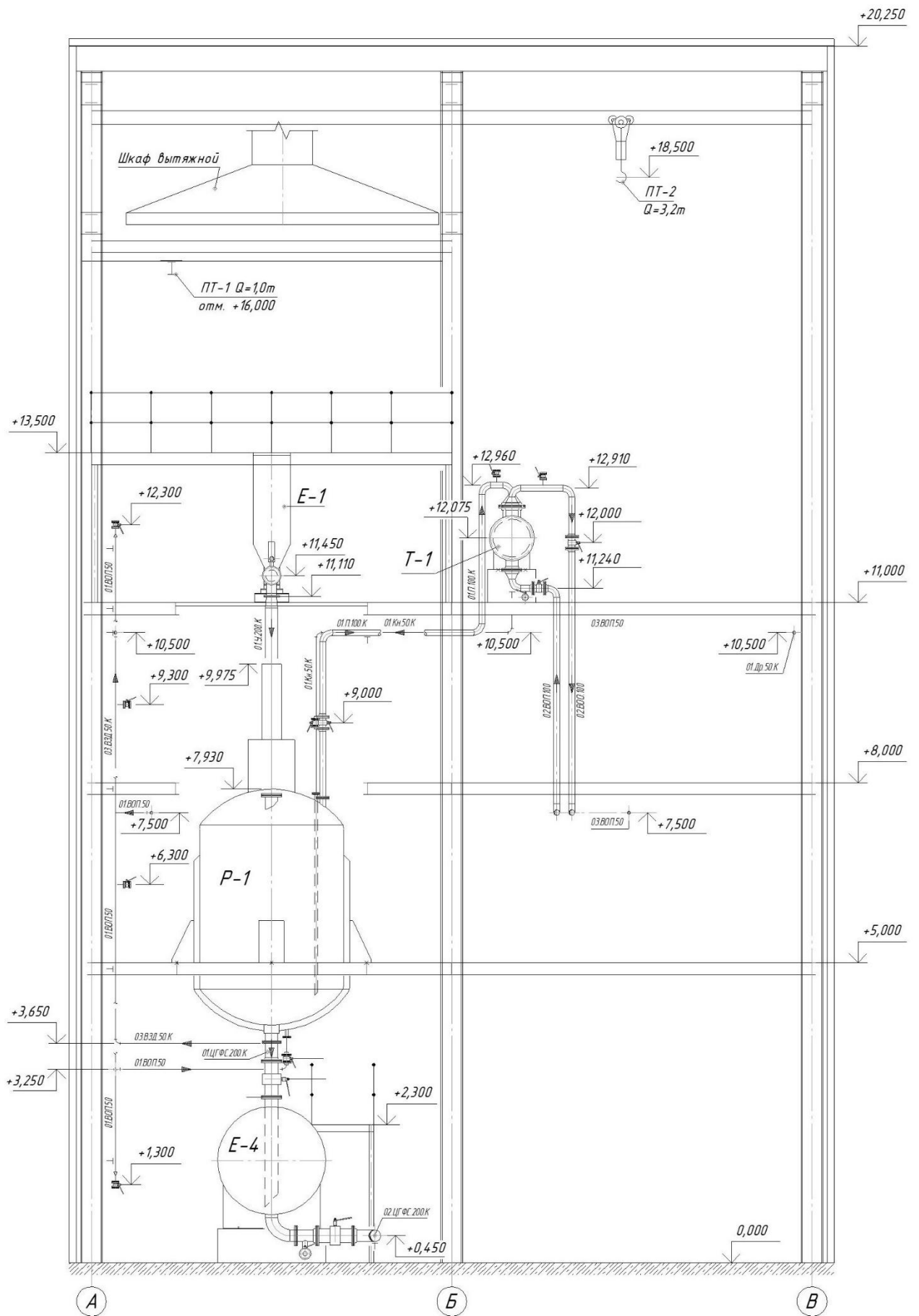


Рисунок 2.25 – Монтажный чертеж обвязки оборудования разрез В-В

2.4 Методы исследования смол

2.4.1 Эбуллиоскопический метод для определения молекулярной массы смолы

Экспериментально молекулярную массу определяют криоскопическим или эбуллиоскопическим методами.

Криоскопический метод основан на понижении температуры замерзания этого вещества по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. В качестве растворителя легких фракций обычно применяют бензол, а более высокомолекулярных фракций – нафталин, камфору [65].

Эбуллиоскопический метод основан на повышении температуры кипения раствора вещества по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Обычно этот метод применяют при анализе легких фракций. В качестве растворителей используют бензол, нитробензол и некоторые другие вещества [66].

Для измерения температуры замерзания раствора обычно применяют дифференциальный термометр Бекмана [67]. Этот термометр имеет шкалу, разделенную на 5 – 6 градусов. Каждый градус в свою очередь разделен на десятые и сотые доли градуса, так что с помощью лупы можно производить отсчеты до 0,002 °С. Особенностью термометра Бекмана является то, что он в отличие от обычных ртутных термометров имеет дополнительный резервуар с ртутью наверху капиллярной трубки, что дает возможность менять количество ртути в нижнем резервуаре [68].

При определении ΔT сначала отмечают, где останавливается столбик ртути при замерзании чистого растворителя, а после погружения термометра в исследуемый раствор отмечают температуру замерзания раствора. Разность между этими отсчетами и есть ΔT [69].

На рисунке 9 изображен прибор, предназначенный для определения температур понижения замерзания растворов. В приборе исследуемый раствор помещают в пробирку 1, которая вставляется в более широкую

пробирку 3, погружаемую в охлаждающую смесь. Этой смесью заполняется сосуд 4, покрытый снаружи термоизоляционным слоем (войлок, пенопласт). С помощью мешалки 2 устраняют возможность переохлаждения раствора.

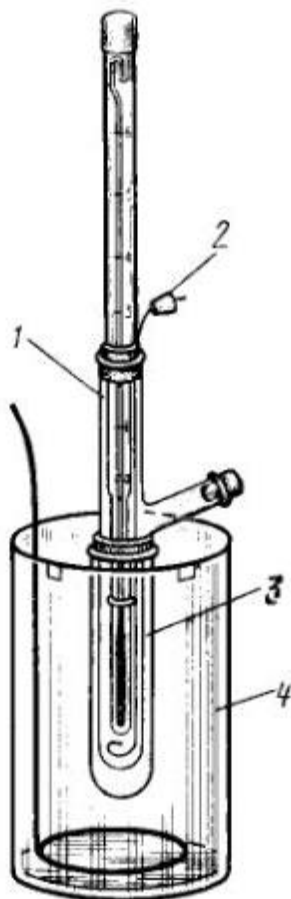


Рисунок 2.26 – Прибор для криоскопического определения молекулярных масс

Физический смысл криоскопических и эбуллиоскопических постоянных состоит в следующем: они показывают, на сколько градусов выше кипит и на сколько градусов ниже замерзает одномолярный раствор (содержащий 1 моль растворенного вещества на 1кг растворителя) по сравнению с температурами кипения и замерзания чистого растворителя.

Криоскопические и эбуллиоскопические константы не зависят от природы растворенного вещества, а являются характеристиками растворителя.

После определения ΔT расчет молекулярной массы исследуемого вещества ведут по формуле:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta t}, \quad (2.1)$$

где K – криоскопическая ($K_{кр}$) или эбуллиоскопическая ($K_{эб}$) константа растворителя;

g – масса растворенного исследуемого вещества;

G – масса растворителя;

Δt – понижение температуры замерзания ($\Delta t_з$) или повышение температуры кипения ($\Delta t_к$) [67].

2.4.2 Определение аминного числа, характеризующего содержание амина – и иминогрупп

Навеску образца, взвешенную на аналитических весах, помещают в колбу и растворяют в 20 мл изопропилового спирта, затем добавляют 1 мл спиртового раствора индикатора бромкрезолового зеленого [44]. 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого готовят следующим образом: к 0,789 г бромкрезолового зеленого приливают 20 мл этанола. Затем титруют соляной кислотой приготовленный раствор. Далее титруют полученный раствор 0,1Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета.

Определяют аминное число по формуле:

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot V_k \cdot N_k \cdot K}{m} \text{ (в мг КОН/г образца)}, \quad (2.2)$$

где V_k – объем соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл;

N_k – нормальность кислоты;

K – поправочный коэффициент на нормальность кислоты;

m – масса образца смолы, г.

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

2.5 Материальный баланс

Материальный баланс на 1 тонну реакционной массы и представлен для варианта с выделением смолы в твердом виде. В случае выделения смолы в виде раствора расходная часть материального баланса представляет собой один единственный материальный поток.

Материальный баланс был рассчитан исходя из данных лабораторной методики получения.

Загрузку реагентов синтеза производят в следующей последовательности:

Циклогексанон (Ц) = 10 грамм

Изопропиловый спирт (i-PrOH) = 47,4 грамм

Соляная кислота (HCl) = 1,19 грамм

Уротропин (У) = 4,76 грамм

Масса всей реакционной смеси (РС) = 63,35 грамм

Продукт синтеза представляет собой твердую смолу = 22,7 грамм

Органический слой, содержащий в основном растворитель = 40,65 грамм

Потери при синтезе (около 1 грамма) отнесены к органическому слою, так как смола выделяется в твердом виде и высушивается.

Далее рассчитали процентный массовый состав реагентов по формуле 2.1:

$$w\%(\text{реагента}) = \frac{m(\text{реагента})}{m(\text{РС})} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где $w\%(\text{реагента})$ - массовая доля реагента в реакционной смеси, %;

$m(\text{реагента})$ - масса соответствующего реагента, г;

$m(\text{РС})$ - масса реакционной смеси, г.

Для решения задачи масштабирования произведен перерасчет массы реагентов на 1 тонну реакционной массы [51]. Полученный материальный баланс свели в таблицу 2.1.

Таблица 2.1 – Материальный баланс на 1 тонну реакционной смеси

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	m, кг	%, масс		m, кг	%, масс
Циклогексанон	158	15,8	Смола	359	35,9
Изопропиловый спирт	748	74,8	Изопропиловый спирт	641	64,1
Соляная кислота	19	1,9			
Уротропин	75	7,5			
∑ реагентов	1000	100	∑ продуктов	1000	100

Произведен перерасчет массы реагентов для загрузки в стандартный реактор и получения одной партии циклогексанонформальдегидной смолы. Полученный материальный баланс свели в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 – Материальный баланс на 1 партию

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	m, кг	%, масс		m, кг	%, масс
Циклогексанон	1896	189,6	Смола	4308	430,8
Изопропиловый спирт	8976	897,6	Изопропиловый спирт	7692	769,2
Соляная кислота	228	22,8			
Уротропин	900	90,0			
∑ реагентов	12000	1200	∑ продуктов	12000	1200

Наличие двух видов таблиц материального баланса обуславливается разным подходом к расчету себестоимости. Себестоимость материалов и реагентов и расходные коэффициенты удобнее рассчитывать по значениям материального баланса на 1 тонну продукта. А стоимость конкретной партии или производства в целом удобнее рассчитывать исходя из материального баланса стандартного реактора, так как для периодических процессов необходимо учитывать количество реакторов, нагрузку на реактор в смену или месяц, а также затраты на рабочий и обслуживающий персонал, энергоресурсы [52].

ГЛАВА 3. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА ЦИКЛОГЕКСАНОНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРОТРОПИНА.

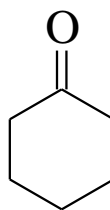
3.1 Характеристика сырья

Сырьем для производства данной продукции являются:

- Циклогексанон
- Уротропин
- Вода
- Изопропиловый спирт
- 2-этилгексанол
- Соляная кислота (концентрированная)

Циклогексанон [53-56]

Химическая формула: $C_6H_{10}O$



Молярная масса: 98,14 г/моль

Физические свойства:

Температура кипения: 156 °С

Температура плавления: -32,1 °С

Относительная плотность (вода = 1): 0,95 г/см³

Растворимость в воде, г/100 мл при 20 °С: 8,7

Относительная плотность пара (воздух = 1): 3,4

Относительная плотность смеси пар/воздух при 20 °С (воздух = 1):

1.01

Температура вспышки: 44 °С

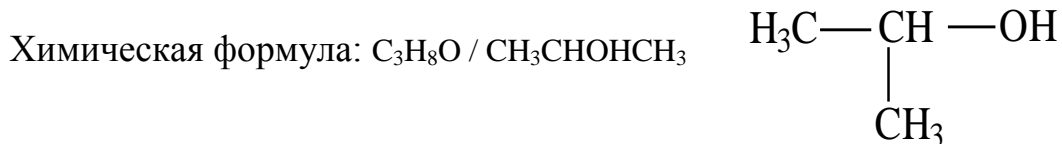
Температура самовоспламенения: 420 °С

Пределы взрываемости в воздухе, (объем %): 1,1 – 9,4

ПДК в воздухе: 3 мг/м³; в воде: 0,2 мг/л

Класс опасности: 3

Изопропиловый спирт [54-57]



Молярная масса: 60,1 г/моль

Физические свойства:

Температура кипения: 83 °С

Температура плавления: -90 °С

Относительная плотность (вода = 1): 0,79 г/см³

Растворимость в воде: смешивается

Относительная плотность пара (воздух = 1): 2.1

Относительная плотность смеси пар/воздух при 20 °С (воздух = 1):

1.05

Температура вспышки: 11,7 °С

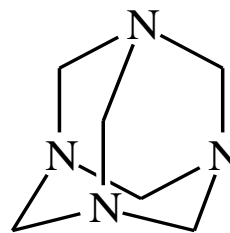
Температура самовоспламенения: 456 °С

Пределы взрываемости в воздухе, (объем %): 2 - 12

ПДК в воздухе: 10 мг/м³

Класс опасности: 3

Уротропин [54-56, 58]



Молярная масса: 140,2 г/моль

Температура плавления: 263 °С

Температура разложения: 280 °С

Растворимость в ацетоне: 0,65 г/100 г

Плотность: 1,331 г/см³ (при -5 °С); 1,27 г/см³ (при 25 °С)

Стандартная энтальпия образования ΔH : -99,2 кДж/моль

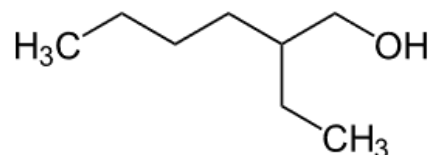
Теплота сгорания Q_p : 4212 кДж/моль

ПДК в воде: 0,5 мг/л

Класс опасности: 3

2-Этилгексанол [54-56, 59]

Химическая формула: $C_8H_{18}O$



Молярная масса: 130,23 г/моль

Физические свойства:

Температура кипения: 184,6 °С

Температура плавления: -76 °С

Плотность: 0,833 г/см³

Растворимость в воде: 0,07% (по массе)

Образует азеотропную смесь с водой (температура кипения 99,1 °С; 20% по объему 2-этилгексанола).

Температура вспышки: 83 °С

Температура самовоспламенения: 289 °С

Пределы взрываемости в воздухе, (объем %): 1,03 – 8,46

ПДК в воздухе: 10 мг/м³

Класс опасности: 4

Соляная кислота [54-56, 60]

Химическая формула: HCl

Молярная масса: 36,46 г/моль

Длина связи Н – Cl: 0,1274 нм

Физические свойства:

Энергия диссоциации: 427,77 кДж/моль

Температура кипения: 48 – 103 °С

Температура плавления: -30 – -18 °С

Плотность: 1,05 – 1,19 г/см³

Молярность: 2,87 – 12,39 М

Вязкость: 1,16 – 2,10 мПа·с

Удельная теплоемкость: 2,43 – 3,47 кДж/(кг·К)

Давление пара: 0,527 – 28,0 Па

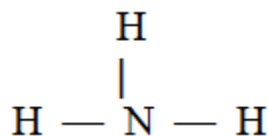
Растворимость в воде: смешивается

ПДК паров в воздухе: 5 мг/м³

Класс опасности: 2

Аммиак [54-56, 61]

Химическая формула: NH₃



Молярная масса: 17,031 г/моль

Физические свойства:

Температура кипения: -33,34 °С

Температура плавления: -77,73 °С

Энтальпия образования: -45,94 кДж/моль

Плотность: 0,73 г/см³

Растворимость в воде: 89,9 (при 0 °С)

Температура самовоспламенения: 650 °С

Пределы взрываемости в воздухе, (объем %): 14 – 33

Удельная теплоемкость (при 15 °С): 2,175 кДж/(кг·К)

ПДК паров в воздухе: 20 мг/м³

Класс опасности: 4

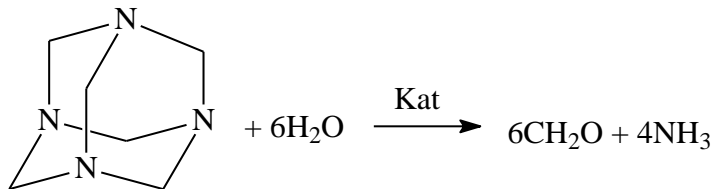
3.2 Оценка экономической эффективности использования уротропина

Уротропин может быть использован как замена формальдегиду в реакциях поликонденсации. Формальдегид в чистом виде в реакции не используется, а применяется в виде формалина. Формалин – водный 37% (максимально 40%) раствор формальдегида [62].

Массовое отношение формалина к содержащемуся в нем формальдегиду, принимая массовую долю 37% составляет:

$$k_p = \frac{W\%(\text{формалин})}{W\%(\text{формальдегид})} = \frac{100\%}{37\%} = 2,703 \quad (3.1)$$

Уротропин при разложении даёт 6 моль формальдегида по уравнению:



Дополнительным преимуществом уротропина является то, что он может разлагаться без участия воды и объясняется ступенчатым разложением с одновременным участием молекулы уротропина в процессе конденсации. Данный процесс на примере конденсации уротропина с фенолом показан в приводимых в литературном обзоре статьях.

Массовое отношение 6 моль формальдегида к 1 молю уротропина равно

$$k_M = \frac{6 \times M(\text{CH}_2\text{O})}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)} = \frac{6 \times 30 \text{ г/моль}}{140 \text{ г/моль}} = \frac{180}{140} = 1,286 \quad (3.2)$$

Соответственно, цена формальдегида, содержащегося в 1 тоне формалина должна учитывать оба этих коэффициента по уравнению:

$$C_{\text{ФД}} = C_{\text{ФН}} \times k_M \times k_p \quad (3.3)$$

Стоимость формалина в 2016 году сильно отличается в зависимости от продавца [63]. Ниже приведем данные поисковых запросов:

1. Формалин цена 12850 руб./т. с НДС г. Чапаевск.
2. Формалин технический цена 17,11 руб./кг. с НДС, при покупке свыше тонны 16,87 руб./кг. с НДС компания ООО «Логохим».
3. Формалин технический цена 17000 руб./т. с НДС г. Стерлитамак.
4. Формалин технический цена 21060 руб./т. с НДС ООО «АзотХимТранс».

Таким образом, стоимость колеблется от 13 до 21 тысячи рублей за тонну с НДС. Для расчета возьмём среднюю стоимость 17 000 руб. /т.

$$C_{\text{ФД}} = C_{\text{ФН}} \times k_M \times k_p = 17000 \times 2,703 \times 1,286 = 59092,986 \approx 59093 \text{ руб/т}$$

Стоимость уротропина по данным ПАО «Метафракс» (был сделан официальный запрос) составляет 55 000 руб./т. без НДС.

С учетом НДС стоимость уротропина составит

$$C_v^{НДС} = C_v \times 1,18 = 55000 \times 1,18 = 64900 \text{ руб/т} \quad (3.4)$$

Таким образом, стоимость уротропина отличается от аналогичной стоимости формалина в большую сторону на 5803 руб./т. Это дает отличие не в несколько раз, а менее 8,9%.

В рамках экологического законодательства РФ в 2017 году ставки платы за негативное воздействие на окружающую среду для 1 тонны формальдегида составляют [64]:

- 1823,6 руб. в атмосферный воздух;
- 7355,9 руб. в водные объекты;
- 1990,2 руб. за размещение отходов производства и потребления по классу их опасности.

Сокращение концентрации формальдегида в водных стоках, а также их отсутствие при производстве некоторых видов смол, связывание свободного формальдегида продуктами разложения уротропина в отходящих газах из реактора в атмосферу приводит к уменьшению размера сбора и, соответственно, стоимости переработки или утилизации. Применение уротропина в качестве замены формалина в реакциях конденсации оправдано с экономической точки зрения.

ГЛАВА 4. БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОЕКТА

Целью данного раздела является описание организации производственного процесса в соответствии с требованиями стандартов безопасности труда, направленными на защиту человека от воздействия технических средств, используемых в процессе труда, физических травм, защиту организма от переутомления, химического воздействия.

4.1 Описание рабочего места, оборудования и выполняемых технологических операций

Суть работы заключается в получении продуктов поликонденсации циклогексанона с формальдегидом, источником которого являются уротропин. Так же работа включает в себя исследование свойств полученных веществ и установление их структуры. Работа емкостным оборудованием, насосами и химическими реактивами требует осторожности и внимательности.

В работе использовались следующие реактивы:

Таблица 4.1 – Перечень исходного сырья

№ позиции	Наименование
1	Циклогексанон
2	Уротропин
3	Вода
4	Изопропиловый спирт
5	Концентрированная соляная кислота

В проведенной работе использовалось следующее оборудование:

Таблица 4.2- Перечень оборудования

№ позиции	Наименование оборудования	Операции, выполняемые на данном оборудовании
Е-1	Бункер шнекового питателя ворошителем	Дозирование уротропина
Е-2	Мерник для циклогексанона	Дозирование циклогексанона
Е-3	Мерник для изопропилового спирта и соляной кислоты	Дозирование изопропилового спирта и соляной кислоты
Е-4	Приемник для циклогексанон-формальдегидной смолы	Промежуточное хранение циклогексанон-формальдегидной смолы
Е-5	Сборник аварийных проливов	Сбор и хранение аварийных проливов для дальнейшего направления на утилизацию
Р-1	Реактор синтеза рамной мешалкой	Синтез циклогексанон-формальдегидной смолы
Т-1	Теплообменник-конденсатор	Конденсация паров
Г-1	Гидрозатвор	Улавливание паров реагентов
ГР-1	Гранулятор ротационный	Получение гранулированной циклогексанон-формальдегидной смолы
Н-1/1,2	Насосы	Перекачивание циклогексанон-формальдегидной смолы на склад готовой продукции или на гранулятор ротационный

4.2 Идентификация опасных и вредных производственных факторов

На первом этапе работы в реактор загружаются реагенты в определенной последовательности, и с помощью электрического змеевика набирается и поддерживается необходимая температура. Синтез проводили при температурах в пределах 95-110 ° С.

Для описанных ниже условий проведения синтеза, систематизируем вредные производственные факторы и сведем их в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 - Перечень опасных и вредных производственных факторов

№ п/п	Наименование опасного и вредного производственного фактора	Виды работ, при которых встречается данный производственный фактор
2	Высокие температуры проведения синтеза	Проведение реакций поликонденсации, растворение продуктов, проверка температуры плавления
3	Использование соляной кислоты	Синтез исследуемого вещества (концентрат), исследование полученного вещества (раствор)
4	Использование циклогексанона	Проведение реакций поликонденсации
5	Использование уротропина	Проведение реакций поликонденсации
10	Использование изопропилового спирта	Приготовление растворов смол для исследований

При проведении синтезов использовался уротропин, который разлагался до формальдегида, являющегося опасным отравляющим веществом, а также концентрированная соляная кислота, способная оставлять сильные ожоги и повреждения. В реакторе находились пары

аммиака, который негативно влияет на слизистые оболочки и на дыхательную систему человека, а также может привести к отравлению.

Во время исследований при титровании спиртового раствора смолы использовался раствор соляной кислоты, который, способен вызвать повреждения кожи и слизистых оболочек.

Оборудование работает от сети с напряжением 220 В.

4.3 Воздействие производственных факторов на организм работающего

Высококонцентрированная соляная кислота — едкое вещество, при попадании на кожу вызывает сильные химические ожоги. Особенно опасно попадание кислоты в глаза. Для нейтрализации ожогов применяют раствор слабой щёлочи, обычно пищевой соды.

Циклогексанон - вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, носа и горла.

Небольшие дозы изопропилового спирта, как правило, не вызывают значительных расстройств. Серьёзное токсическое воздействие на здорового взрослого человека при пероральном употреблении может быть достигнуто при дозах порядка 50 мл и более. Изопропиловый спирт при приеме внутрь метаболизируется в печени под действием алкогольдегидрогеназы в ацетон, что обуславливает его токсическое действие.

При взаимодействии с уротропином возможны кожные проявления аллергических реакций. Он быстро всасывается в желудочно-кишечном тракте. В почках расщепляется с образованием формальдегида, который денатурирует белковые структуры.

4.4 Мероприятия по разработке безопасных условий труда на производстве

Разрабатываемый участок относится к промышленным производствам.

Очень существенным является освещение помещения. Установка должна иметь окна легко сбрасываемой конструкции, обеспечивающие достаточное освещение днем. Для вечернего освещения, помимо потолочных ламп, над каждым рабочим местом должен находиться источник света. Обязательны зонты местной вытяжной вентиляции над оборудованием с выделяющимися парами реагентов.

К работе допускаются лица, достигшие восемнадцатилетнего возраста и прошедшие медицинское освидетельствование, и инструктаж по технике безопасности. Прохождение инструктажа обязательно для всех работников. Инженерно-технические работники при назначении на должность проходят проверку знаний правил, норм и стандартов, требований безопасности, пожарной безопасности, производственной санитарии в соответствии с их должностными обязанностями. На всех стадиях разработки и осуществления процессов контролируется обеспечение требований безопасности.

К работе не допускается приступать при наличии незащищенных повреждений кожи на руках. К выполнению любой работы можно приступать только тогда, когда все исходные реагенты присутствуют на складе хранения и имеют соответствующие сертификаты качества. Необходимо фиксировать результаты и условия синтеза в рабочем журнале в ходе выполнения работы или сразу после ее окончания. Все сотрудники должны владеть приемами первой доврачебной помощи при несчастных случаях. В каждом помещении должна находиться на видном месте полностью укомплектованная аптечка первой помощи. Состав аптечки зависит от характера выполняемых в лаборатории работ.

Каждый работник должен иметь в индивидуальном пользовании средства индивидуальной защиты (СИЗ) - очки или маску для защиты лица и глаз, респираторы для работы с пылящими веществами, заранее подогнанный и проверенный на герметичность противогаз, резиновые

перчатки, а также халат, а в некоторых случаях головной убор и прорезиненный фартук.

Необходимо помнить о правилах безопасности при работе с едкими и ядовитыми веществами, а также органическими растворителями. При работе с пылящими веществами необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала и после окончания работ. В случае попадания кислоты на кожу пораженное место следует немедленно промыть в течение 10 - 15 минут быстротекущей струей воды, а затем нейтрализовать 2 - 5% раствором карбоната натрия. Пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают водой. Пролитые концентрированные растворы едкого натра, едкого калия и аммиака можно засыпать как песком, так и древесными опилками, а после их удаления обработать место слабым раствором уксусной кислоты.

4.5 Обеспечение электробезопасности на производстве

Все помещения установки должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

Все оборудование должно поставляться во взрывозащищенном исполнении.

Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены. Для отключения электросетей на вводах должны быть рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения, производится общим рубильником. О всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепсельных вилок, розеток, а также заземления и ограждений следует немедленно сообщить электрику.

Питание электроприборов должно осуществляться от щита с разделительными трансформаторами, подсоединённого к электрическому вводу через защитно-отключающее устройство.

4.6 Обеспечение пожарной безопасности на производстве

Установка относится к категории А, где обращаются легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28°C и горючие газы, нижний предел взрываемости которых не более 10% к объему воздуха. Эти газы и жидкости применяются в количествах, которые могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси, а также в которых выделяются переходящие во взвешенное состояние горючие волокна или пыль в таком количестве, что они могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси. Помещение установки относится к классу П-І.

Степень огнестойкости установки - II, все строительные конструкции выполняются из огнестойкого материала, полы в помещении лаборатории должны быть выполнены из негорючих или трудногорючих материалов, не впитывающих жидкости (метлахская плитка, линолеум и др.); стены и потолки покрывают масляной краской, не сорбирующей ядовитые пары и газы и обеспечивающей легкую и надежную очистку и дегазацию. Помещения установки оборудованы автоматической пожарной сигнализацией.

Помещения, в которых обращаются легко воспламеняемые вещества, должны быть оборудованы датчики до взрывных концентраций.

Для предупреждения распространения пожара между зданиями предусмотрен противопожарный разрыв. Для II степени огнестойкости данный разрыв составляет 6 м. Расстояние до эвакуационного выхода для производства категории Б, степени огнестойкости здания II не более 75 м.

Для эвакуации людей при возникновении внештатных ситуаций установка должна быть оборудована двумя выходами. Зона основного прохода к эвакуационным выходам должна легкодоступна, установка оборудования и прокладка трубопроводов не допускается.

В качестве первичных средств тушения пожара внутри здания необходимо установить пожарные щиты с необходимым оборудованием, в том числе огнетушители типа ОУ-5 (углекислотные) для тушения горючих жидкостей и внутренние пожарные краны, а также автоматическую систему обнаружения пожаров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Показана принципиальная возможность использования уротропина в качестве источника формальдегида в реакции конденсации с циклогексаноном.
2. Предложена технологическая схема производства смолы периодическим способом, позволяющая получать твердые или жидкие смолы.
3. Предложены компоновочные решения установки по производству циклогексанонформальдегидной смолы.
4. Показано снижение токсичности водных стоков и выбросов в атмосферу.
5. Проведено обоснование экономической эффективности производства циклогексанонформальдегидной смолы.
6. Применение в качестве модификатора уротропина позволяет уменьшить токсичность получаемого продукта и водных стоков, а также позволяет получать смолы с различным набором свойств.
7. Предложена технологическая схема, позволяющая производить широкий ассортимент твердых или жидких смол.
8. Спроектирована установка промышленного получения циклогексанонформальдегидной смолы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Токарева О.Ф., Вилипп Е.М. Технология и оборудование древесных плит. – Томск: ТГАСУ, 2010. – 63 с.
2. Николаев А.Ф. “Синтетические полимеры и пластические массы на их основе”, изд. 2-е, “Химия”, М., 1966.
3. Сорокин М.Ф., Шоде Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология плёнкообразующих веществ. Учебник для вузов. - М.: Химия, 1981.
4. Феноло-альдегидные смолы // Российский энциклопедический словарь / глав. ред. А. М. Прохоров. — М.: «Большая российская энциклопедия», 2000. — Книга 2. — С. 1663.
5. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. – Профессия, 2004. – 464 с.
6. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – т.1, 1224 с.
7. [Электронный ресурс]. [URL:http://ya-sorbi.prom.ua/p2015448-tsiklogeksanon-formaldegidnaya-smola.html](http://ya-sorbi.prom.ua/p2015448-tsiklogeksanon-formaldegidnaya-smola.html).
8. Николаев А.Ф. Технология пластических масс.- Л.: Химия, 1977.
9. Миндлин С.С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. - М.;Л.: Химия, 1973. – 350 с.
10. Воробьев В. А., Андрианов Р. А., «Технология полимеров», учебник для вузов, изд. 2-е перераб. – М.: Высшая школа, 1980 – 303 с.
11. Горбунова Т.К., Туркина С. П. Производство фенол-формальдегидных смол. М.: Химия, 1982.
12. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.:Химия, 1983.
13. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза. – М.: Химия, 1987.
14. M. Caulfield, M. Looney, R. Pittard and D. Solomon // Polymer 1998, Vol. 39 No. 25, pp. 6541–6548.
15. X. Zhang and D. Solomon // Chem. Mater. 1999, 11, 384-391.

16. Eliton S. de Medeiros, Joser 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.
17. 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.
18. Jintao Wan, Songsong Wang, Cheng Li, Dapeng Zhou, Jianguo Chen, Zheng Liu, Liqiong Yu, Hong Fan, Bo-Geng Thermochemica Acta (2012) 32– 41.
19. M. Looney and D. Solomon // Aust. J. Chem. 1995.- 48, 323-331.
20. 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.
21. Xiaoqing Zhang, M. Looney, D. Solomon and A. Whittaker // Polymer. 1997.- V. 38, N. 23, 5835-5848.
22. P. de Bruyn, L. Foo, A. Lim, M. Looney and D. Solomon // Tetrahedron. 1997.- V. 53, N. 40, 13915-13932.
23. Xiaoqing Zhang, A. Potter and D. Solomon // Polymer. 1998.- V. 39, N. 2, 399-404.
24. Xiaoqing Zhang and D. Solomon // Polymer. 1998.- V. 39, N. 2, 405-412.
25. Xiaoqing Zhang, A. Potter and D. Solomon // Polymer. 1998.- V. 39, N. 10, 1957-1966.
26. Xiaoqing Zhang and D. Solomon // Polymer. 1998.- V. 39, N. 24, 6153-6162.
27. A. Lim, D. Solomon and Xiaoqing Zhang // Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry. 1998.- 37, 1347-1355.
28. Odian G., Principles of Polymerization, John Wiley and Sons, New York, 1981.

29. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 24 с.
30. Патент №95109207 Россия, МПК 6 C08G6/02. Способ получения циклогексанонформальдегидной смолы/ Орлов Ю.Н., Коршунов С.П., Сабитов С.С., Кудрявцева Н.А., Писарева В.С. - №95109207/04; заявл. 05.06.1995; опубл. 10.05.1997.
31. Патент №2165941 Россия, МПК 7 C08G6/02. Способ получения циклогексанонформальдегидной смолы/ Коршунов С.П., Кудрявцева Н.А., Писарева В.С., Сабитов М.С. - №98113496/04, опубл. 27.04.2001.
32. Патент №2100380 Россия, МПК 6 C08G6/02. Способ получения циклогексанонформальдегидной смолы/ Орлов Ю.Н., Коршунов С.П., Сабитов С.С., Кудрявцева Н.А., Писарева В.С. - №95109207/04, опубл. 27.12.1997.
33. Патент №143796. СССР МПК 6 C08G6/02. Способ получения циклогексанонформальдегидной смолы/ Тилинченко М.Н. - №691282, опубл. 01.01.1962.
34. Патент №952866, СССР C08G6/02. Способ получения циклогексанонформальдегидной смолы/ Сухин Н.К., Моргунова Е.Т., Зубов В.И., Лищин Б.Н., Эрман В.Ю., Шварцбург Л.И. - №3216166, опубл. 23.08.1982.
35. Патент №1344758, СССР C08G6/02. Способ получения циклогексанонформальдегидной смолы. Ряшенцев К.В., Гуменюк М.Б. - №3720205, опубл. 15.10.1987.
36. Патент №173927, СССР C08G6/02. Способ получения искусственных материалов/ Вагг Т., Германска Г.В. - №810613, опубл. 01.01.1965.
37. Патент №130668, СССР C08G6/02. Способ получения искусственных смол/ Ганс Г.Р. - №576842, опубл. 01.01.1960.

38. Симунова С.С., Брызгалина Г.В., Кузьменков В.М. Патент 2349615 (2007). РФ // ОАО «НИИ Приборостроения им. Тихомирова». – 2009
39. Райхенбах-Клинке Р., Сетиаван Т., Планк Й. Патент 2010138837 (2009). РФ // БАСФ СЕ (DE)/ - 2012.
40. Синтетические смолы на основе циклогексанона и гексаметилентетрамина / Глухов П.А., Писарева В.С., Завражнов Я.Ю., Сабитов С.С.//Башкирский химический журнал. – 2012. – № 5. – 25 – 28 с. 78
41. Глухов П.А., Писарева В.С., Бекин В. В. и др. Ингибирующая активность масла ПОД // Башкирский химический журнал, том 18, №4, 2011. С. 41 – 45.
42. П. А. Глухов, Г. И. Остапенко, П. П. Капустин. и др. Исследование димера циклогексанона в качестве ингибитора коррозии сталей в кислой среде // Вектор науки, ТГУ. №1 (19), 2012 . С. 36 – 39.
43. Лившиц М. Л., Пшиялковский Б. И. Лакокрасочные материалы: Справочное пособие. – М./Химия, 1982 г. – 55с.
44. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений изд. 2-е доп. – М.: Химия. – 1975.
45. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 24 с.
46. Шайбер И. Химия и технология искусственных смол. – М. – 1949.
47. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза. – М.: Химия, 1987.
48. Беляев В.М., Миронов В.М. Расчет и конструирование основного оборудования отрасли: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 288 с.

49. Иванов Г. Н., Лопатинский В.П. Основные методы расчета промышленных реакторов. Учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПИ им.С. М. Кирова, 1985. – 69 с.
50. Иоффе, И.Л., Проектирование процессов и аппаратов химической технологии – Л.: Химия, 1991. – 352 с.
51. Бесков С.Д. Технологические расчеты. – М.; Высшая школа, 1966. – 520 с.
52. Дубровская С.И., Гегальчий Н.Е. Организация химического производства/ Конспект лекций. - Кемерово, КузГТУ, 2011. - 97 с.
53. Зефиоров Н.С. и др. т.5 Три-Ятр // Химическая энциклопедия. — М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. — 783 с. — ISBN 5-85270-310-9.
54. Седьмое издание: «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974. – 200 с.
55. Д. Перри, Справочник инженера-химика, т. 1. Перевод с англ. под ред. акад. Жаворонкова Н. М. и чл.-корр. АН СССР Романкова П. Г. Издательство «Химия», 1969. 640 с.
56. Симанова С.А., Новый справочник химика и технолога., СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
57. R. J. Slaughter, R. W. Mason, D. M. G. Beasley, J. A. Vale, L. J. Schep Isopropanol poisoning // Clinical Toxicology (Philadelphia, Pa.). — 2014-06-01. — Т. 52, вып. 5. — С. 470–478.
58. Lück, Erich. Other Preservatives // Antimicrobial Food Additives : Characteristics, Uses, Effects / Erich Lück, Martin Jager. — Springer Berlin Heidelberg, 1997. — P. 222-252. — 262 p
59. Bahrman H., Hahn H.-D., Mayer D., Frey G. D. 2-Ethylhexanol (англ.) // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. — 2013.

60. Ходаков Ю.В., Эпштейн Д.А., Глориозов П.А. § 82. Соляная кислота // Неорганическая химия: Учебник для 7—8 классов средней школы. — 18-е изд. — М.: Просвещение, 1987. — С. 195—196. — 240 с.

61. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

62. ГОСТ 1625-89 Формалин технический. Технические условия

63. Уровень инфляции в Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: уровень-инфляции.рф.

64. Экологический портал [Электронный ресурс]. URL: www.econews.uz.

65. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. — М.: Химия. — 1974.

66. Бурдынь Т.А. Химия нефти, газа и пластовых вод / Т.А. Бурдынь, Ю.Б. Закс. — М.: Наука. — 2005. — 25 с.

67. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия: Учебник для сельскохозяйственных вузов. — 2 — е изд., перераб. и доп. — М: Высш. шк. — 1983.

68. Вилков Л. В., Пентин Ю, А. Физические методы исследования в химии. — М. — 1987.

69. Глинка Н.Л. Общая химия. —М.: Химия. — 1965.