

Лекція 5.

Тема. Технології синтезу аміносмол.

Мета. Розгляд теоретичних основ технологій синтезу. Ознайомлення з основними промисловими технологіями одержання карбамідоформальдегідних і меламіноформальдегідних смол.

Вступ. У промислових умовах карбамідо- і меламіноформальдегідні олігомери отримують в установках періодичної або безперервної дії, при перемішуванні, зі зворотним холодильником, з постійним контролем рН у зв'язку з чутливістю реакції до кислотності середовища. Водні розчини олігомерів можна використовувати для просочування наповнювачів і виготовленн клеїв. Для отримання твердих смол конденсаційні розчини упарюють у вакуумі.

План.

1. Теоретичні основи технологій синтезу карбамідних смол.
2. Безперервний гетерофазний спосіб синтезу карбамідоформальдегідних смол.
3. Періодичний спосіб синтезу карбамідоформальдегідних смол з форконденсату.
4. Підсумковий огляд способів одержання карбамідоформальдегідних олігомерів.
5. Синтез меламіноформальдегідних смол.

Зміст лекції.

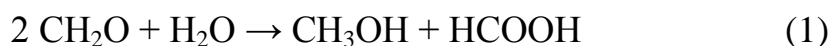
1. Теоретичні основи технологій синтезу карбамідних смол

Процес утворення карбамідних смол – це конденсація метилольних груп, в результаті якої відбувається ріст молекул.

Цей процес дуже складний, оскільки в системі протікає декілька паралельних реакцій приєднання, конденсації і гідролізу за декількома механізмами, з різними константами швидкості і рівноваги, та відбуваються безперервні перетворення функціональних груп і зв'язків.

Смоли отримують в основному при *великих* концентрація реагентів і *змінних* значеннях рН. В ході реакції безперервно змінюється мольне співвідношення реагентів. Немодифіковані карбамідні смоли, які виробляються в промисловому масштабі, отримують при мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду 1,5:1–2,5:1 і температурі 94–97 °С. Синтез, як правило, проводиться в *дві стадії*: перша – в лужному середовищі, друга – в кислому.

На *першій стадії* карбамід розчиняють в підлужненому до рН дещо вище 7 формаліні. Процес розчинення карбаміду – ендотермічний, і він супроводжується незначним підвищенням рН. При температурі кипіння рН лужного розчину карбаміду в формаліні знижується дуже швидко до 6. Це викликано головним чином протіканням реакції Канніццаро:



а також частково окисненням формальдегіду киснем повітря:



Остання реакція не відбувається в нейтральному середовищі.

Перша стадія синтезу смол – одержання метилольних похідних – проводиться в нейтральному або близькому до нейтрального середовищі. Коли починається кипіння, проходить швидко зв'язування формальдегіду карбамідом, причому утворюються головним чином метилолкарбаміди.

Швидкість конденсації зведена до мінімуму для того, щоб метилолкарбаміди не осаджувались внаслідок обмеженої розчинності. При швидкій витраті метилольних груп в результаті реакції конденсації, яка перевищує швидкість їх виникнення в результаті реакції приєднання (при занадто низькому рН), відбудеться *осадження* гідрофобного полімера, повністю або частково вільного від гідрофільних груп. Осадженню сприяє

також наявність в розчині непрореагованого карбаміду, аміногрупи якого в реакції конденсації найбільш реакційноздатні.

Метилolkарбаміди (моно- і ди-) знаходяться в стані *динамічної рівноваги*. Коли прореагує більша частина карбаміду і монометилolkарбаміду, рівновага зміщується вліво і виділяється вільний формальдегід:



Число метилольних груп швидко зростає, одночасно збільшується число міжмолекулярних зв'язків і повільно росте в'язкість смоли.

Коли утворюється необхідна кількість метилольних груп, конденсацію потрібно прискорити, що досягається зниженням рН (підкисленням) реакційної суміші. Зниження рН смоли підкисленням на *другій стадії* реакції значно збільшує швидкість конденсації (приблизно 50–100 % на кожні 0,1 рН).

В кислому середовищі реакція може протікати до бажаного ступеня поліконденсації. Напря́м і швидкість реакції залежать виключно від рН. Реакцію отримання смоли можна затримати на потрібному етапі шляхом охолодження реакційної суміші і доведення її рН до такого значення (звичайно ≈ 7), при якому реакція протікає значно повільніше.

Момент закінчення поліконденсації визначають за ступенем суміщення смоли з деякими рідинами. Спочатку смола змішується з рідиною необмежено (при кімнатній температурі). В ході реакції настає момент, коли дуже сильне розведення проби конденсата вибраним реагентом-осаджувачом призводить до появи помутніння (осадження певних фракцій). Далі кількість осаджувача, що треба додавати до певного об'єму смоли, щоб викликати помутніння, зменшується. При визначеному співвідношенні осаджувач : смола конденсацію переривають нейтралізацією смоли і її наступним охолодженням. Конденсацію можна контролювати і за температурою помутніння.

В готовій смолі завжди присутні невеликі кількості непрореагованого формальдегіду. Якщо в готову нейтралізовану смолу ввести додатково карбамід, то він буде зв'язувати вільний формальдегід з утворенням метилolkарбамідів. Вміст вільного формальдегіду буде визначатися рівновагою

при кімнатній температурі між вільним формальдегідом і дуже реакційноздатними аміногрупами карбаміду:



Отримані з додатковим введенням карбаміду смоли містять до 0,1 % вільного формальдегіду. Утворені при цьому метилолкарбаміди, солюбілізовані молекулами смоли, не осаджуються з розчину і стабілізують смолу водневими зв'язками. Цей спосіб дозволяє знизити мольне співвідношення формальдегіду і карбаміду в смолі і отримати більш гідрофобну та одночасно стабільну смолу, чого не можна досягнути, проводячи реакцію безпосередньо при зменшених мольних співвідношеннях реагентів.

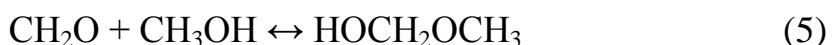
Зменшити вміст вільного формальдегіду в смолі можна також введенням інших амінних мономерів.

Аміносмоли можна отримати при використанні концентрованих *розчинів формальдегіду* (наприклад, 80 %-них), так званих концентратів, стабілізованих карбамідом. При цьому без дистиляції отримують 60–70 %-ву смолу. При розрахунку мольних співвідношень слід враховувати наявність карбаміду-стабілізатора в формаліні. Реакція в концентрованих розчинах протікає значно швидше, ніж при використанні 30–40 %-вого формаліну, тому застосовуються більш високі рН.

Карбамідні немодифіковані смоли, отримані на основі концентратів формальдегіду (які не містять метанолу), мають понижену стабільність і повинні додатково стабілізуватись метанолом або алканоламіном.

Формалін, призначений для отримання карбамідних смол, повинен містити не менше 3-4 % метанола, так як метанол є дуже сильним стабілізатором смол.

Метанол, присутній в технічному формаліні, тормозить як реакцію метилолування аміногруп, так і конденсацію метилольних груп. Зменшення швидкості утворення метилольних груп викликане утворенням напівацеталей, які зменшують рівноважну концентрацію вільного формальдегіду:



Виникаючі метилольні групи можуть піддаватись метилюванню, що призводить до зниження їх концентрації, і, відповідно, до уповільнення реакції поліконденсації.

Якщо реакція проводиться при температурі кипіння реакційної суміші, то метанол, крім того, зменшує швидкість реакції, знижуючи температуру кипіння.

2. Безперервний гетерофазний спосіб синтезу карбамідоформальдегідних смол.

Карбамідоформальдегідні смоли в промислових масштабах найперше почали отримувати рідкофазним періодичним або безперервним способом. За довгі роки цей спосіб був детально розроблений і отримувана смола задовольняла всі вимоги споживачів. Однак, цей спосіб мав і ряд суттєвих недоліків, які змусили дослідників шукати інші технології виробництва КФС:

1. Багатостадійність виробництва (метанол-отримання формальдегідовмісних газів-отримання формальдегіду-приготування реакційної суміші-конденсація-випарювання розчину-доконденсація-стандартизація).

2. Значні енергетичні затрати, пов'язані з необхідністю:

- відведення тепла на стадії отримання формаліну;
- випарювання доконденсаційного розчину.

3. Велика металоємність виробництва.

4. Велика трудомісткість і значне застосування ручної праці, важкість впровадження автоматизації процесу.

Нові альтернативні технології були різновидами гетерофазного (газофазного) способу отримання КФС. Суть цього способу полягає в тому, що гарячий газоподібний мономерний формальдегід, спеціально отриманий, або формальдегідовмісні контактні гази формалінового виробництва взаємодіють з концентрованим розчином карбаміду. В газофазному методі об'єднуються дві стадії: адсорбція формальдегіду із контактних газів водою і його реакція з

розчином карбаміду. Тепло, що виділяється при екзотермічній реакції взаємодії формальдегіду і карбаміду, використовується для випарювання конденсаційного розчину.

Повнота взаємодії газоподібного формальдегіду з розчином карбаміду, а також склад утворених при цьому продуктів при безперервному проведенні процесу залежить від таких факторів: склад контактних газів і концентрація в них формальдегіду, метанолу і води; температури, з якою контактні гази подаються в колону синтезу; концентрація розчину карбаміду, який поступає в колону; тривалості контакту карбаміду і формальдегіду в колоні; температури процесу; мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду, які подаються в колону.

Процес одержання карбамідоформальдегідних смол неперервним газофазним методом має декілька стадій:

- 1) підготовка сировини;
- 2) одержання формальдегідвмісних газів з метанолу на срібному каталізаторі;
- 3) процес лужної конденсації карбаміду з формальдегідом до метилолсечовин;
- 4) процес кислої конденсації метилолсечовин до КФС;
- 5) одержання КФС, доконденсація їх карбамідом і стабілізація;
- 6) сорбція шкідливих речовин і відхідних газів та ректифікація надсмольних вод.

Технологічна схема конденсації являє собою каскад реакторів (рис.1).

Опис основних стадій процесу одержання карбамідоформальдегідних смол неперервним газофазним методом:

1. З цехових сховищ **метанол** насосом неперервно подається в змішувач для приготування спиртоводневої суміші. Розчинення **карбаміду** в воді здійснюється при безперервному перемішуванні і нагріванні до температури 35–50 °С. Готовий розчин карбаміду з масовою долею 50-65% і концентрацією водневих іонів 9,5-12,0 із змішувачів насосом через фільтр грубої очистки, а

потім насосом через фільтр тонкої очистки подається в змішувачі. **Амоніачна вода** зі сховища насосом подається в мірник, звідки самотоком поступає в мірник для дозування в стандартизатори. Розчин **натрій гідроксиду** технічного з масовою часткою не менше 20 % періодично подається в цехове сховище. Приготований розчин їдкого натру з масовою долею їдкого натру 5-8% подається насосом в мірники. **Сульфатна кислота** з масовою долею моногідрату (H₂SO₄) не менше 92,5% періодично подається в цехове сховище. Сірчана кислота зі сховища насосом перекачується в мірник. В розбавлювач заливається розрахункова кількість води, а потім з мірника дозується сірчана кислота. Перемішування одержаного розчину сірчаної кислоти в розбавлювачі проводиться насосом. Приготовлений розчин сірчаної кислоти з масовою долею сірчаної кислоти 1,2-3% насосом подається в розхідний мірник.

2. Метанол із сховища неперервно подається насосом в колектор на змішування з метанольною водою, паровим конденсатом, хімічно очищеною водою або пожежогосподарською водою. Співвідношення метанол : вода в спиртовипарювачі складає 70 : 30 – 80 : 20 і автоматично підтримується у вказаних границях. З підігрівача спитоповітряна суміш поступає в нижню частину спиртовипарювача. Повітря в спиртовипарювачі барботують через шар спиртоповітряної суміші, воно нагрівається і насичується парами метанолу і води. Обігрів спиртовипарювача проводиться гарячою водою, що циркулюється насосом.

Утворення формальдегідвмісних газів проходить в контактному апараті в процесі проходження спиртоповітряної суміші через шар каталізатора – срібла на пемзі – при температурі в зоні контактування 590-720 °С. Контактний апарат являє собою вертикальний циліндричний апарат з конусоподібним ковпаком. В контактному апараті проходять основні реакції окиснення і дегідрування метанолу, цілий ряд побічних реакцій, в результаті яких утворюються контактні гази такого складу: формальдегід, вуглекислий газ, окис вуглецю, метан, водень, пари води і непрореагованого метанолу:



- 2) $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 - 83,2 \text{ кДж}$
- 3) $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $2 \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{НСOОН}$
- 7) $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
- 8) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

З метою зупинки протікання побічних реакцій, які знижують вихід формальдегіду, контактні гази із зони контактування поступають в підконтактний холодильник, де охолоджуються водою до температури 80-140 °С. Оптимальний режим роботи вузла контактування визначається наступним складом вихлопних газів:

- 1) CO_2 – не більше 4,8 % (об'ємних);
- 2) CO – не більше 1,8 %;
- 3) O_2 – не більше 1,0 %;
- 4) H_2 – 1,6 – 23,0 %;
- 5) CH_4 – 1,6 – 23,0 %;
- 6) N_2 – решта.

3. Реакційна колона 1 являє собою вертикальний циліндричний апарат колонного типу і складається із трьох царг. В реакційній колоні при температурі 80-90 °С і рН=6,5-7,5 проходить процес утворення продуктів конденсації сечовини і формальдегіду. Лужний розчин карбаміду із змішувача насосом безперервно подається в верхню або середню частину реакційної колони. В куб реакційної колони подаються формальдегідвмісні гази. Реакція утворення метилольних похідних сечовини екзотермічна і супроводжується виділенням тепла. Внаслідок взаємодії караміду з формальдегідом відбувається утворення метилольних похідних карбаміду, масова доля яких повинна складати не менше 35% в залежності від рН середовища конденсаційного розчину і мольного співвідношення компонентів карбамід : формальдегід = 1:1,9 – 1:2,1. Коефіцієнт рефракції конденсаційного розчину повинен бути

1,440-1,455, а при пусках і переходах на резервну колону – 1,300-1,455 для всіх марок смоли.

Конденсаційний розчин, що утворюється в реакційній колоні і містить 3,0 – 5,5% (об'ємних) вільного формальдегіду з постійного рівня безперервно зливається в реактор на конденсацію.

4. Конденсаційний розчин, який витікає із реакційної колони поступає в реактор 2, куди із мірника безперервно дозується 1,2 – 3 % розчин сірчаної кислоти для зниження рН суміші до 4,5 – 5,5 для смол марок КФ – О, КФ – МТ-15. Реактор охолоджується водою через змієвик і сорочку до температури 75 – 100 °С. Із реактора 2 конденсаційний розчин з постійного рівня поступає в реактор 3, де при температурі 75 – 100 °С відбувається подальша конденсація метиллолпохідних сечовини і наростає в'язкість смоли до 35-60 с (КФ – МТ-15) за ВЗ – 4 з соплом $d = 4$ мм при 20 °С.

В результаті взаємодії гідроксильних груп метиллолсечовини з воднем амідних груп утворюються лінійні полімери з молекулярною масою 300-600 і виділяється вода. Паралельно протікає реакція лінійної конденсації моно- і диметиллолсечовини.

Із реактора 3 смола з постійного рівня поступає в реактор 4, куди із мірника безперервно дозується 5-8%-ний розчин NaOH для доведення рН смоли до 6,8-7,8 для смоли марки КФ–МТ-15. Масова доля вільного формальдегіду в смолі з 4 повинна складати 1,5-2,5 % для смоли марки КФ–МТ-15. Реактор 4 має сорочку, куди подається пар під тиском 0,3 мПа для підтримання температури 100-106°С і відгонки із смоли надлишку води, метанолу і формальдегіду. Випарення ведеться до досягнення коефіцієнта рефракції коефіцієнта рефракції 1,456-1,463 і в'язкості 75-120 с за віскозиметром ВЗ-4 при 20°С для смоли марки КФ–МТ-15 з відгонкою води через прямий холодильник 5 в збірник метанольних вод.

Із реактора 4 смола з постійного рівня поступає в реактор-холодильник 6, обладнаний змієвиком і сорочкою, охолоджується розсолем або водою до температури 50-80°С і через реактор 7 подається в стандартизатор 8.

При наборі в стандартизатор 8 60% від загального рівня смоли включається мішалка і завантажується за допомогою вакуум-насоса розрахована кількість карбаміду. Доконденсація смоли в стандартизаторі 8 проводиться при початковій температурі 50-80°C карбамідом з розрахунку (160 ±5) кг на 1 т смоли марки КФ–МТ-15.

При наборі в стандартизаторі 8 80 % від загального рівня смоли допускається введення аміачної води або бури (тетраборату натрію) для доведення часу желатинзації смоли до встановлених нормативно-технічною документацією величин. Після закінчення загрузки карбаміду для доконденсації і аміачної води або бури для стандартизації, смолу перемішують і впродовж 1-2,5 год охолоджують до температури 30°C, відбирають пробу на аналіз. Проаналізовану смолу, що відповідає вимогам, відкачують насосом на склад готової продукції, де температура смоли повинна становити не більше 20°C.

У випадку різкого підвищення в'язкості в будь-якому реакторі каскаду передбачується можливість аварійної подачі 5-8%-го розчину NaOH для підвищення рН смоли.

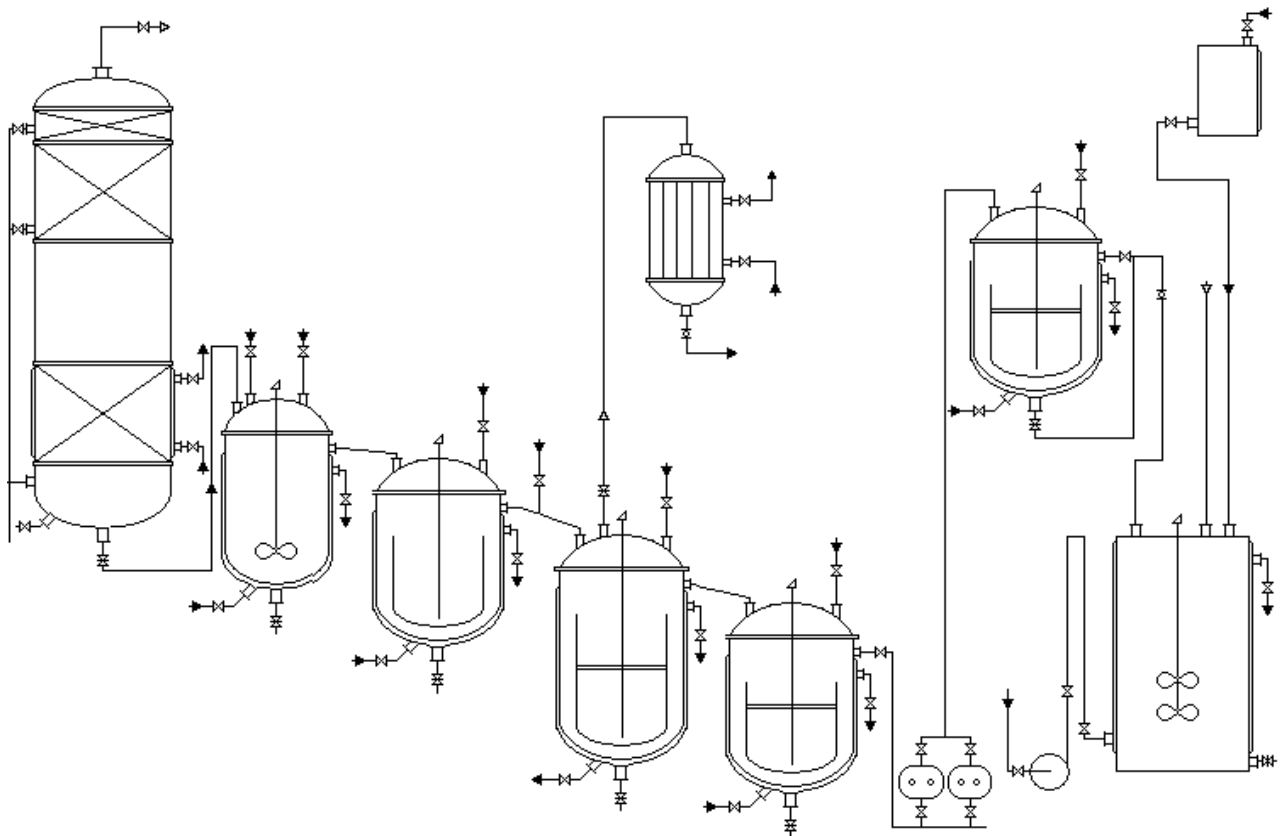


Рис.1. Технологічна схема основних стадій синтезу КФС в цеху КФС ВАТ "Оріана"

1 – реактор взаємодії карбаміду з формальдегідом з утворенням форконденсату

2, 3 – реактори конденсації метиллопохідних карбаміду з утворенням молекул смоли

4 – реактор завершення процесу конденсації і відгону конденсату

5 – холодильник для збору конденсату

6 – реактор-холодильник

7 – проміжний реактор

8 - стандартизатор, де відбувається лужна доконденсація

За розрахунками авторів, розроблений промисловий процес отримання КФС повинен володіти деякими перевагами у порівнянні з рідкофазним способом, а саме:

1. Відсутність необхідності охолоджувати розчин формаліну при його отриманні і випарювати конденсаційний розчин повинно значно зменшити енергетичні витрати.

2. Об'єднання двох процесів (отримання формаліну і конденсація формальдегіду з сечовиною) в один повинен, за думкою авторів, значно знизити металоємність процесу і значно зменшити капітальні затрати.

3. З'явилась можливість створити просту і ідеальну технологічну схему безперервного виробництва, яка порівняно легко піддається автоматизації, що повинно значно скоротити численність обслуговуючого персоналу і витрати на заробітну плату.

4. Безперервний спосіб отримання КФС, простота реакційного апарату, динамічність процесу, легкість зміни технологічних параметрів повинна дозволити отримувати різні марки смоли.

5. Враховуючи те, що хімізм процесу отримання КФС однаковий при отриманні як рідкофазним, так і газофазним методом, то передбачалось, що розхідні коефіцієнти по сировині будуть ті самі, і можна буде значно знизити собівартість продукції.

Однак, як виявилось, багато із цих передбачуваних переваг на практиці важко здійснювати, і газофазний метод в тому вигляді, яким він був розроблений, має ряд недоліків. Проте ці недоліки не могли служити основою для заперечення прогресивності даного методу відносно рідкофазного, мова велась лише про недоліки даної технології і даної апаратури. Тому постійно проводились і далі проводяться роботи з вдосконалення існуючих технологій отримання КФС і розробці нових.

3. Періодичний спосіб синтезу карбамідоформальдегідних смол з форконденсату.

Розглянемо також технологічну схему процесу одержання низькотоксичної КФС з форконденсату періодичним способом. Синтез КФС з низьким вмістом вільного формальдегіду на основі висококонцентрованого форконденсату за

розробленою малотонажною технологією надає можливість одержання КФС з високою масовою часткою сухого залишку без додаткових енергетичних затрат на концентрування смоли (вакуумну відгонку, випаровування), виключає утворення надсмольних вод, скорочує цикл синтезу готових смол і збільшує продуктивність обладнання та дозволяє регулювання в ході технологічного процесу всіх параметрів смоли у потрібному для замовника напрямку.

Для отримання низькотоксичної КФС з вмістом вільного формальдегіду 0,1% періодичним методом у дві стадії зі зміною мольного співвідношення компонентів використовувались, зокрема, висококонцентровані форконденсати.

Форконденсат – напівпродукт, технологічний розчин моно- і диметилполіоксидних карбаміду та розчиненого у воді формальдегіду. Вміст твердих речовин 55–65 %, мольне співвідношення Ф:К=1,9–2,2:1, вміст метанолу не більше 7 %, рН=7–8, густина при 20 °С становить 1,25–1,27 г/см³.

Характеристики форконденсату (Горлівка):

- Загальний формальдегід – 54,7 %.
- Загальний карбамід – 21,87 %.
- Вода – 23,43 %.

Одержання карбамідоформальдегідної смоли з форконденсату відбувається періодичним способом в одному реакторі (рис. 2). Процес доконденсації смоли проводиться при перемінному показнику рН і високій температурі в корозійному середовищі, тому необхідне використання реактора з нержавіючої сталі. Із врахуванням корозійних властивостей речовин передбачене також використання нержавіючої сталі для трубопроводів конденсаційного розчину на вузлі приготування і дозування розчину хлориду амонію, та на вузлі дистиляції реакційної води.

Доконденсація форконденсату проводиться в реакторі 2 (вертикальний циліндричний апарат з еліптичними днищами, об'єм – 25 м³, діаметр – 2,8 м, висота – 4 м, обладнаний мішалкою рамною (швидкість 45 об/хв) (рис.2.4). В реакторі передбачено:

- використання рамного перемішуючого пристрою з заміною моторредуктора;
- монтаж двох внутрішніх змієвиків, один з яких – двозахідний.

Така конструкція має забезпечити в реакторі необхідну високу інтенсивність перемішування і теплообміну, що включає процеси як нагрівання, так і охолодження.

Всі стадії технологічного процесу забезпечені необхідними контрольно-вимірними приладами та засобами автоматизації з відповідними блокуваннями.

Карбамід за допомогою вакууму засмоктується в бункер 1 зі складу сировини в кількості, розрахованій на одну операцію доконденсації КФС і контрольованій тензовагами, та подається в реактор 2 також з допомогою вакууму. Для створення вакууму передбачене встановлення вакуум-насосу ВН-1. Подача форконденсату в реактор здійснюється самоналивом із реакційної колони, де утворюється форконденсат, або насосом із буферної ємності для збирання форконденсату. Кількість форконденсату в реакторі контролюється рівнемірром, і подача автоматично припиняється при досягненні визначеного рівня.

Реактор обладнаний двома змієвиками, один з яких використовується для охолодження реакційної маси зворотною водою, а другий – двозахідний – для нагрівання реакційної маси насиченою парою. Подача теплоносіїв в змієвики регулюється вручну.

Подачею розчину NH_4Cl в реактор рН реакційної суміші знижується до 4,3–4,8. Розчин NH_4Cl (20 %-вий) готується в ємності 7 і через мірник 6 необхідна кількість подається в реактор.

Після завантаження всіх необхідних компонентів реактор герметизується і нагрівається до температури 95–105 °С подачею пари в двозахідний змієвик. Включається мішалка для перемішування реакційної суміші впродовж 4–4,5 год. В процесі кислої доконденсації форконденсату через кожну годину відбирається проба смоли для визначення точки помутніння, досягнення якої

при 42 °С означає закінчення процесу доконденсації. Після закінчення процесу доконденсації в реактор подається 20 %-вий розчин NaOH для підняття рН реакційної суміші до 6,7–7,5. Розчин NaOH передбачено подавати знизу реактора.

Температура, в'язкість і показник рН реакційного середовища контролюється автоматично впродовж всього технологічного процесу.

Для підвищення концентрації одержаної КФС в схемі передбачено випаровування води із готової смоли при вакуумі, що знижує необхідну температуру. Вакуумне випаровування води проводиться при вакуумі 0,06 МПа впродовж 2–3 год, при цьому концентрація смоли (сухий залишок) збільшується з 58 % до 65–66 %. Водяна пара з домішками формальдегіду і метанолу конденсується і охолоджується в конденсаторі 3 розсолем до температури 30–40 °С. Охолоджений конденсат збирається в ємності 5, звідки насосами 8 і 9 відкачується в систему очистки і обезметанолування стічних вод.

Для стабілізації і підтримання необхідного рН смоли додатково вносять буру і крейду через засипні пристрої, що знаходяться над реактором.

Процес охолодження готової смоли розділено на два етапи:

- охолодження оборотною водою до 45 °С в реакторі;
- охолодження розсолем до 30 °С в існуючих за промисловою технологією

стандартизаторах.

Готову охолоджену смолу зі стандартизаторів перекачують насосами в ємності на склад готової продукції, звідки вона відвантажується споживачам.

Для промивання реакторів вода подається на спеціальні пристрої, змонтовані в реакторі. Забруднена залишками смоли промивна смола відкачується насосами 8 і 9 в ємності на приготування розчину карбаміду.

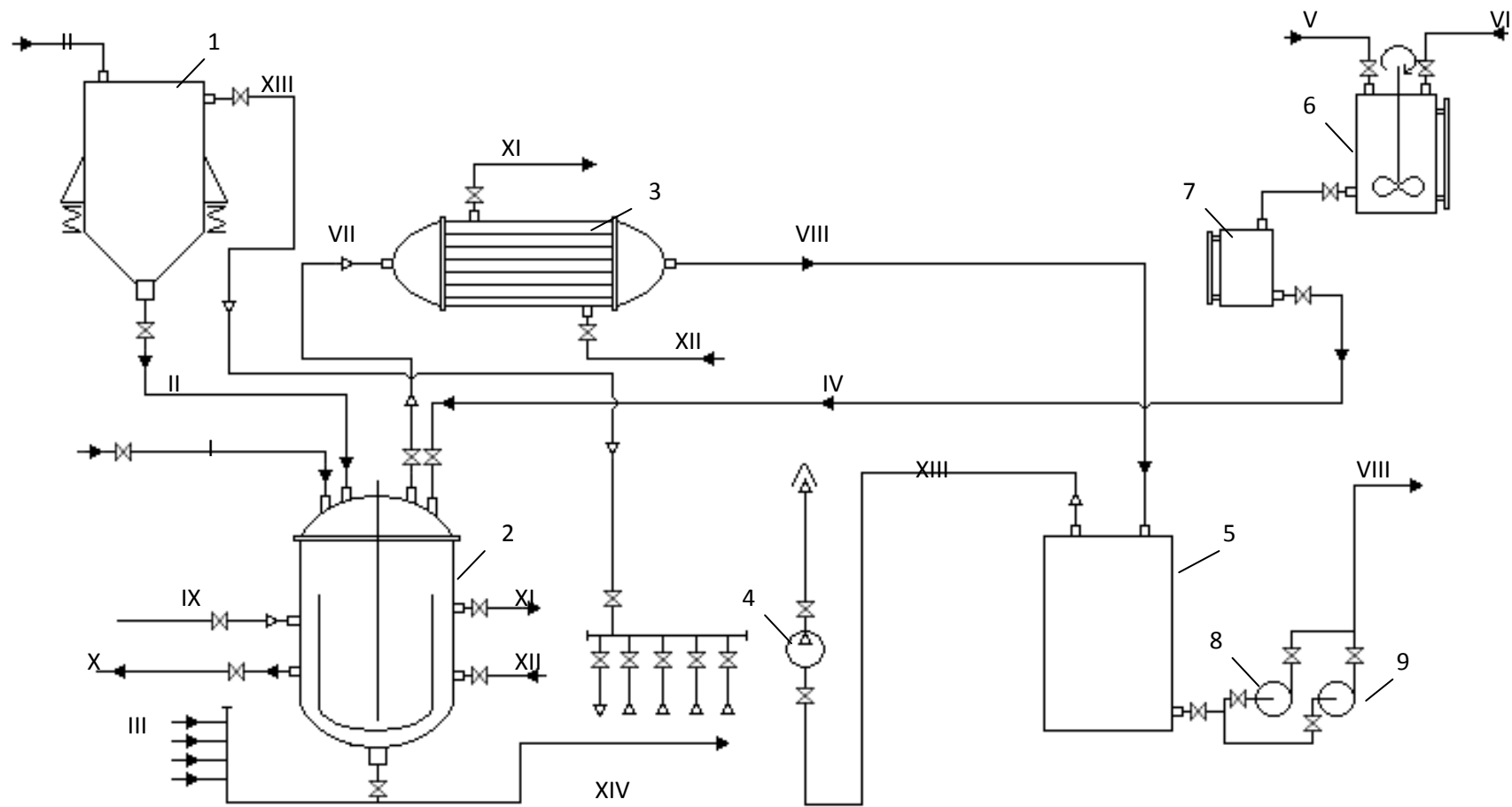


Рис.2. Технологічна схема дослідно-промислової установки по виробництву малотоксичної карбамідоформальдегідної смоли з форконденсату періодичним способом

Апарати: 1-бункер для зважування карбаміду; 2-реактор з рамною мішалкою і змієвиками; 3-теплообмінник-конденсатор для конденсації парів води, 4-вакуум-насос ВН-1; 5-ємність для збору конденсату; 6-мірник для NH_4Cl ; 7-апарат для приготування розчину NH_4Cl ; 8,9-насоси для відкачування конденсату в систему очищення стічних вод.

Потоки: I-форконденсат; II-карбамід; III-розчин NaOH ; IV-розчин NH_4Cl ; V- NH_4Cl ; VI-обезметанолена вода для приготування розчину NH_4Cl ; VII-водяна пара з формальдегідом і метанолом; VIII-конденсат на очистку; IX-пара, X-конденсат; XI-гаряча вода, XII-холодна вода; XIII-вакуум; XIV-готова КФС.

4. Підсумковий огляд способів одержання карбамідоформальдегідних олігомерів.

Карбамідоформальдегідні полімери в промисловості одержують у вигляді конденсаційних розчинів (форконденсатів, преконденсатів), розчинів полімеру і сухого полімеру безперервним і періодичними способами.

Вихідною сировиною для отримання КФС є карбамід і формальдегід. Карбамід в більшості технологій використовують у вигляді білих або слабозабарвлених гранул, його розчину, відомі методи отримання КФС з використанням розплавленого карбаміду, розчину карбаміду в суміші уротропіну з формаліном.

Формальдегід використовується найчастіше у вигляді водного 30-40 %-го розчину, газоподібного мономерного формальдегіду, спеціально отриманого, або формальдегідовмісних контактних газів.

Смоли отримують також при використанні концентрованих (50-80%-вих) розчинів формальдегіду, стабілізованих карбамідом – **форконцентратів**, та параформальдегіду (суміш поліоксиметиленгліколей різного ступеня поліконденсації ($n=8-100$), джерело безводного формальдегіду).

Виробництво смол пов'язано, як правило, зі скиданням забруднених стоків в річки, озера (стічні води утворюються в кількості 20-25% від маси сировинних матеріалів). Стічні води містять до 3% CH_2O і 5% метилового спирту. Можливі шляхи утилізації (організація «полів поховання» або

термообробка) дорогі. Вже багато років на Заході широко застосовують безвідхідну, екологічно чисту технологію виробництва смол на основі формалінового концентрату або форконцентрату – концентрованого розчину формальдегіду, стабілізованого карбамідом. Основні переваги технології виробництва смоли з форконцентрату (**не плутати з форконденсатом**):

- повна відсутність стічних вод та інших відходів виробництва;
- вдвічі збільшується продуктивність обладнання;
- в 5-6 разів зменшується споживання пари та електроенергії;
- на 30% скорочуються витрати на транспортування сировини.

При наявності власного виробництва форконцентрату утворені стічні води використовуються при приготуванні розчину карбаміду і додаються при варінні смоли, що на порядок підвищує екологічність деревообробного виробництва.

Карбамідоформальдегідні смоли отримують зазвичай конденсацією в кілька стадій при великих концентраціях реагентів і змінних значеннях рН. Немодифіковані карбамідні смоли, які виробляють в промисловому масштабі, одержують, як правило, в три стадії. Перша стадія конденсації – метилольна – проводиться в нейтральному або близькому до нейтрального середовищі. Зниження рН смоли підкисленням на другій стадії конденсації значно збільшує швидкість конденсації (приблизно 50 – 100 % на кожні 0,1 рН). Друга стадія проводиться в кислому середовищі, реакція може протікати до бажаного ступеня поліконденсації. Введення на останній стадії синтезу – стадії лужної доконденсації – додаткової кількості карбаміду сприяє зв'язуванню вільного формальдегіду з утворенням метилолкарбамідів.

Відомі методи безперервного отримання смол з однією стадією конденсації. На цій стадії синтезу реакцію конденсації карбаміду з формальдегідом проводять при рН 5-5,5, коли швидкість утворення метилольних груп в реакції приєднання формальдегіду наближається до швидкості їх зникнення в реакції конденсації. Збільшення стабільності реакційної суміші досягається проведенням реакції з надлишком формальдегіду і поступовим введенням розчину карбаміду.

Відомі способи одержання КФС більшою кількістю стадій з багатоетапним введенням карбаміду для підтримання певного мольного співвідношення карбаміду і формальдегіду, передостанньою стадією є загущування реакційної суміші у вакуумі чи під тиском до 60-70%-вої концентрації і далі – доконденсація з карбамідом.

Існують технології синтезу карбамідоформальдегідних смол під тиском.

5. Синтез МФС.

Меламіноформальдегідні олігомери одержують аналогічно до карбамідоформальдегідних. На 1 моль меламіну використовують 2,2-3 моля формальдегіду. Поліконденсація відбувається за метилольною групою у кислому, лужному або нейтральному середовищах. У нейтральному та лужному середовищах утворюються етерні зв'язки, а в кислому – відбувається реакція відщеплення формальдегіду з утворенням метиленових зв'язків.

У промисловості поліконденсація меламіну з формальдегідом починають у лужному середовищі, а закінчують – у кислому (рис. 3).

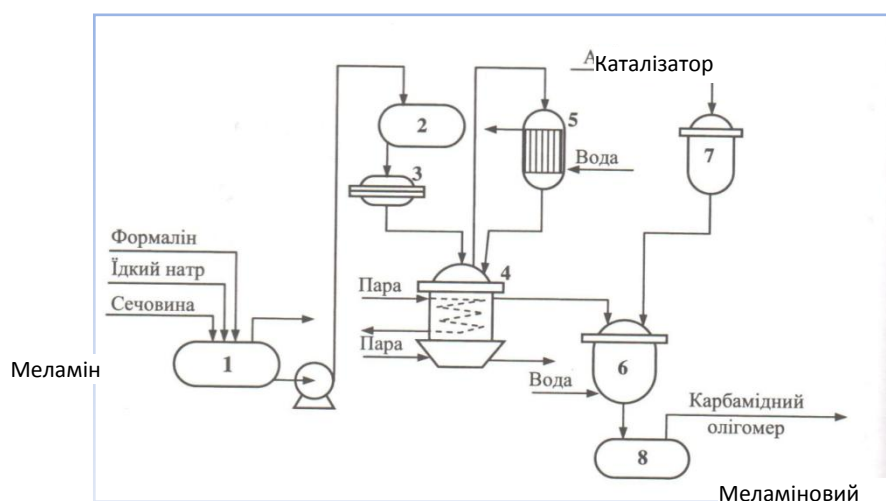


Рис. 3. Технологічна схема виробництва меламіно-формальдегідної смоли

1 – ємкість для змішування компонентів, 2 – збірник, 3 – фільтр, 4 – реактор для поліконденсації, 5 – холодильник, 6 – стабілізатор, 7 – ваговий мірник для розкислювача, 8 – збірник смол

Для цього в ємкості 1 10%-вим розчином соди нейтралізують формалін до рН8,0-8,5 і вводять меламін до мольного співвідношення $M : \Phi = 1 : (2,2-2,5)$.

Меламін, який використовують для одержання смол, являє собою тверду речовину з температурою топлення 354 °С. Далі за допомогою відцентрової помпи (використовуються для транспортування рідин шляхом перетворення кінетичної енергії обертання до гідродинамічної енергії потоку рідини) реакційну суміш подають до збірника 2. Зі збірника 2 суміш самопливом подіють через фільтр 3 до реактора конденсації 4. Реакційну суміш спершу нагрівають до 75 °С і завдяки екзотермічній реакції витримують при 80-90 °С. Надалі реакційну суміш охолоджують до 60 °С, додають каталізатор (моноуреїд фталевої кислоти $\text{NH}_2\text{--CO--NH--CO--C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) і продовжують поліконденсацію до отримання розчину певної в'язкості.

Висновки.

1. Смоли отримують в основному при великих концентрація реагентів і змінних значеннях рН. Немодифіковані карбамідні смоли в промисловому масштабі отримують при мольному співвідношенні формальдегіду і карбаміду 1,5:1–2,5:1 і температурі 94–97 °С. Синтез зазвичай проводиться в дві стадії: перша – в лужному середовищі, друга – в кислому.

2. Карбамідоформальдегідні полімери в промисловості одержують у вигляді конденсаційних розчинів (форконденсатів, преконденсатів), розчинів полімеру і сухого полімеру безперервним і періодичними способами.

3. Безперервний гетерофазний (газофазний) спосіб одержання КФС володів перевагами відносно першого промислового способу одержання – рідкофазного. Суть цього способу полягає в тому, що гарячий газоподібний мономерний формальдегід, спеціально отриманий, або формальдегідовмісні контактні гази формалінового виробництва взаємодіють з концентрованим розчином карбаміду. В газофазному методі об'єднуються дві стадії: адсорбція формальдегіду із контактних газів водою і його реакція з розчином карбаміду.

4. Синтез КФС на основі висококонцентрованого форконденсату за періодичною малотонажною технологією надає можливість одержання КФС з високою масовою часткою сухого залишку без додаткових енергетичних затрат на концентрування смоли (вакуумну відгонку, випаровування), виключає

утворення надсмольних вод, скорочує цикл синтезу готових смол і збільшує продуктивність обладнання та дозволяє регулювання в ході технологічного процесу всіх параметрів смоли у потрібному для замовника напрямку.

5. Меламіноформальдегідні олігомери одержують аналогічно до карбамідоформальдегідних: на 1 моль меламіну використовують 2,2-3 моля формальдегіду, поліконденсація відбувається за метилольною групою у кислому, лужному або нейтральному середовищах.

Література.

1. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласты. – М.: Химия, 1972. – 344 с.
2. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і меламіноформальдегідні олігомери. – Івано-Франківськ: «Плай», 2008. – 156 с.
3. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. – Л.: Химия, 1972. – 135 с.
4. Доронин Ю.Г., Мирошніченко С.Н., Свиткіна М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 225 с.
5. Коршак В.В., Кутепов Д.Ф., Цейтлинг Г.М. и др. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
6. А.Ф. Николаев. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1977. – 320 с.

Запитання.

1. Наведіть основні стадії синтезу карбамідоформальдегідних смол і оптимальні умови їх проведення.
2. Назвіть недоліки першого промислового способу одержання карбамідоформальдегідних смол.
3. Охарактеризуйте газофазний метод одержання КФС: сутність методу, фактори впливу на перебіг реакції реагентів і склад продуктів синтезу, основні стадії методу.
4. Опишіть типову промислову технологію синтезу меламіноформальдегідних смол.

5. Назвіть основні реагенти – вихідну сировину, каталізатор конденсації, розкислювач, стабілізатор – і їх підготовку до синтезу КФС у газофазному методі одержання КФС.

6. Порівняйте періодичну та безперервну технології одержання КФС в промисловості.

7. Наведіть переваги одержання карбамідоформальдегідних олігомерів з використанням як альдегідоскладника форконцентрату.

8. Наведіть технологію одержання формальдегідовмісних контактних газів, їх склад та реакції їх одержання у газофазному методі одержання КФС.

9. Опишіть будову реактора взаємодії карбаміду з формальдегідом з утворенням форконденсату у газофазному методі одержання КФС, процеси, що відбуваються в ньому та дайте характеристику одержаному в цьому реакторі продукту.

10. Наведіть характеристику вихідної сировини та назвіть основні стадії малотоннажної технології синтезу КФС з низьким вмістом вільного формальдегіду на основі висококонцентрованого форконденсату.

