

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ
«ВИРОБНИЦТВО ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ»
З ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ»
ЗА ОСВІТНЬО-ПРОФЕСІЙНОЮ ПРОГРАМОЮ «БАКАЛАВР»

ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

161 – ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ,
133 – ГАЛУЗЕВЕ МАШИНОБУДУВАННЯ,
226 – ФАРМАЦІЯ, 151 – АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА
КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ,
152 – МЕТРОЛОГІЯ ТА ІНФОРМАЦІЙНО-ВИМІРЮВАЛЬНА ТЕХНІКА
ДЕННОЇ ТА ЗАОЧНОЇ ФОРМ НАВЧАННЯ

Затверджено на засіданні
кафедри процесів, апаратів
та загальної хімічної технології.
Протокол № 9 від 30.05.2017 р.

Методичні вказівки до лабораторної роботи «Виробництво фенолоформальдегідної смоли» з дисципліни «Загальна хімічна технологія» за освітньо-професійною програмою «бакалавр» для студентів спеціальностей 161 – Хімічні технології та інженерія, 133 – Галузеве машинобудування, 226 – Фармація, 151 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології, 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка денної та заочної форм навчання / Укл.: О. В. Кравченко, І. В. Скар, В. А. Мізін – Д.: ДВНЗ УДХТУ, 2018. – 23 с.

Укладачі: О. В. Кравченко, д-р техн. наук

І. В. Скар, канд. хім. наук

В. А. Мізін, к канд. техн. наук

Відповідальний за випуск О. В. Кравченко, д-р техн. наук

Вказівки містять теоретичні основи процесу виробництва фенолоформальдегідної смоли, опис технологічних схем процесу, експериментальної лабораторної установки, що моделює промисловий реактор періодичної дії. Наведено порядок проведення роботи на лабораторній установці, необхідні методики аналізів та обробки експериментальних даних, вимоги щодо звіту з лабораторної роботи, перелік контрольних запитань та навчальних посібників, що рекомендуються для поглибленого вивчення матеріалу.

Навчальне видання

Методичні вказівки

до лабораторної роботи «Виробництво фенолоформальдегідної смоли» з дисципліни «Загальна хімічна технологія» за освітньо-професійною програмою «бакалавр» для студентів спеціальностей 161 – Хімічні технології та інженерія, 133 – Галузеве машинобудування, 226 – Фармація, 151 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології, 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка денної та заочної форм навчання

Укладачі: КРАВЧЕНКО Олександр Васильович

СКНАР Ірина Володимирівна

МІЗІН Віталій Антонович

Редактор О.Г. Нефедова

Комп'ютерна верстка О.Г. Нефедова

Підписано до друку 06.03.18. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,5. Обл.-вид. арк. 1,57. Тираж 100 прим. Зам. № 437.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ВСТУП

Смоли та пластмаси на їх основі знаходять широке застосування в техніці. Смоли, що використовуються, відрізняють за рядом ознак. За походженням їх поділяють на природні та синтетичні. Останні складають більше 90 % всіх смол, що застосовуються у виробництві пластмас. Синтетичні смоли були винайдені в першій половині минулого сторіччя. Дану подію можна вважати революційною, бо цей продукт замінив природні смоли і знайшов найширше використання в різних галузях будівництва, машинобудування, а також у виробництві лаків і красок, синтетичних матеріалів і навіть медицині.

Синтетичною смолою називається тверда або напіврідка аморфна суміш високомолекулярних органічних сполук, що не має певної точки плавлення та не виявляє тенденції до кристалізації, здатна при підвищеній температурі і тиску переходити в пластичний стан, формуватися під впливом зовнішніх сил та після цього стало зберігати форму при експлуатації.

Синтетичні смоли – високомолекулярні сполуки, що отримують в результаті реакцій поліконденсації або полімерізації. Тому за способом одержання відрізняють полімерізаційні і полікондесаційні смоли.

Залежно від властивостей і способів переробки в виробі смоли поділяють на термопластичні та термореактивні.

Термопластичні смоли – полімери або сополімери лінійної структури, спроможні плавитися при нагріванні і знову тверднути при охолодженні, а також розчинятися в певних розчинниках.

Термореактивні смоли, для яких характерна сітчаста пласка або просторова структура макромолекули, на відміну від термопластичних, при нагріванні не плавляться, а термічно деструктують, тому одержані з них вироби не підлягають подальшій термічній або механічній обробці.

Смола - основна і найважливіша частина різноманітних виробів з пластичних мас, що скріплює усі компоненти в одне монолітне ціле і надає композиції експлуатаційної пластичності. Окрім смоли до складу композицій на основі пластичних мас можуть входити наповнювачі (порошки, волокнуваті і прошаркові матеріали), пластифікатори, барвники, отверджувачі, стабілізатори і т. ін.

Важливу для промисловості групу полімерів складають поліконденсаційні синтетичні фенолоальдегідні смоли. В якості сировини для їх отримання використовують фенол (а також його гомологи – крезол, ксиленол і т. д) та альдегіди (формальдегід, фурфурол). Найбільшого застосування для отримання смол знаходить фенол та формальдегід. Смоли, отримані на основі фенолу та формальдегіду, називають фенолоформальдегідними. Вони знаходять найбільше застосування із інших смол цієї групи. Залежно від молярного співвідношення вихідних реагентів (фенолу та формальдегіду) та характеру каталізатора можна одержати смоли двох типів: термопластичні або термореактивні. Термопластичні відомі під назвою новолакових смол, виходячи з їхнього первісного застосування у промисловості лаків замість дорожчих природних смол. Термореактивні фенолоформальдегідні смоли називають резольними.

Новолачні фенолоформальдегідні смоли застосовують для виготовлення преспорошків різних типів і марок, які швидко пресуються у вироби, фенольних пінопластів, ізоляційних мастик, спиртових лаків і політур, а також як зв'язуюче для абразивних кругів.

Резольні смоли застосовують для виробництва шаруватих пластиків (текстоліти, гетинакси), електроізоляційних преспорошків, а також для виробництва матеріалів із специфічними властивостями: фрикційних (з яких виробляють гальмівні колодки), профільованих (для формування кутників, труб тощо) та удароміцних формувальних мас і замазок [1, 2].

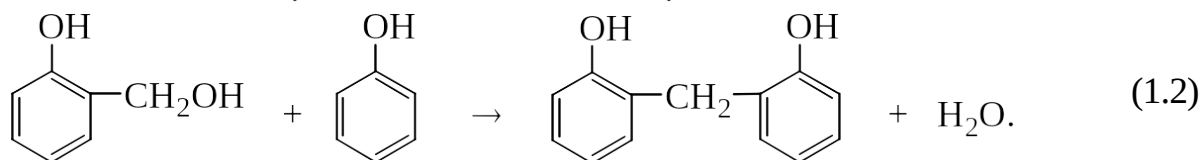
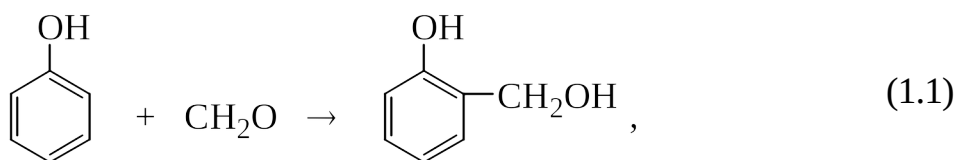
1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВИРОБНИЦТВА ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ

Фенолоформальдегідні смоли відносяться до ароматичних карболанцюгових полімерів, тому що вони побудовані з фенольних ядер, зв'язаних між собою метиленовими групами та їх можна розглядати як полімери алкілзаміщених фенолів. Введення ароматичних ядер в основний ланцюг полімеру завжди призводить до підвищення жорсткості аліфатичного ланцюга і, як наслідок, до підвищення температури плавлення і пониження розчинності полімеру [3].

Для одержання термопластичних смол потрібен кислий каталізатор та молярне співвідношення фенолу до формальдегіду більше одиниці. У якості каталізатора використовують хлоридну, сульфатну, оксалатну кислоти та інші. Перевагою соляної кислоти є найбільша каталітична активність та легкість.

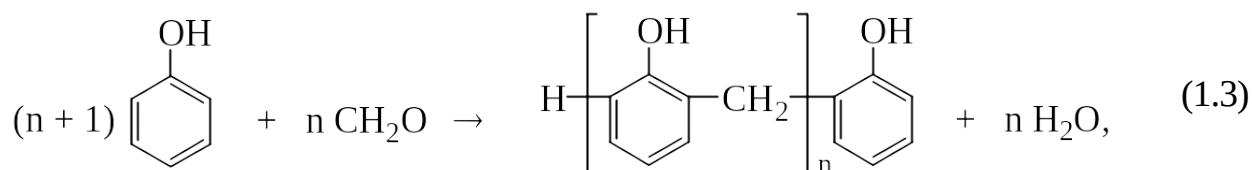
Навпаки, для одержання термореактивних смол потрібен основний каталізатор (натрій або калій гідроксид, аміачна вода), а молярне співвідношення фенолу до формальдегіду повинно дорівнювати одиниці або бути меншим за неї [1, 2, 4].

Експериментально встановлено [5], що початковими продуктами конденсації фенолу з формальдегідом у кислому середовищі є нестійкі в даних умовах оксибензиловий спирт $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ та диоксидифенілметан $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$:



Далі аналогічно при послідовному приєднанні молекул формальдегіду і фенолу утворюються наступні продукти поліконденсації.

Сумарне рівняння процесу утворення новолакової смоли:

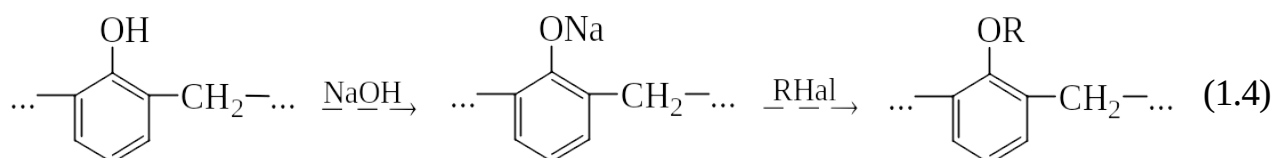


де n - ступінь поліконденсації, яка показує скільки раз елементарна ланка $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2$ повторюється в структурі молекули полімеру (зазвичай $n = 4-8$).

Новолакова смола - це суміш полімергомологів з великим варіюванням молекулярних мас окремих фракцій. Наприклад, зі смоли з середньою молекулярною масою можна отримати ряд фракцій з молекулярною масою від 200 до 8000.

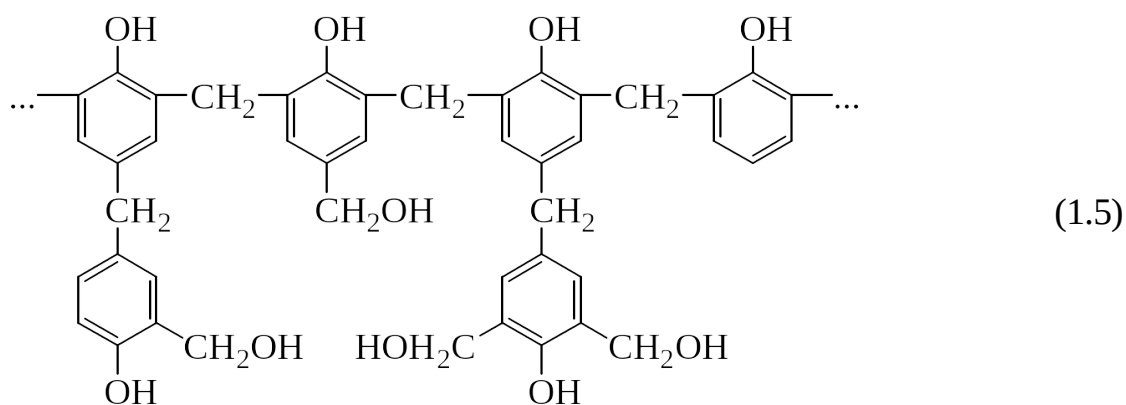
Чим ближче молярне співвідношення фенолу і формальдегіду до одиниці, тим більша середня молекулярна маса отриманої смоли. Цьому ж сприяє і збільшення часу поліконденсації та зниження температури реакційної суміші в міру її наближення до рівноважного стану.

Для підвищення розчинності новолакових смол в неполярних розчинниках (це необхідно для виробництва на їх основі масляних лаків), в фенолоформальдегідний полімер вводять неполярні групи. Для цього полімер обробляють розчином лугу, а потім галоїд алкілом

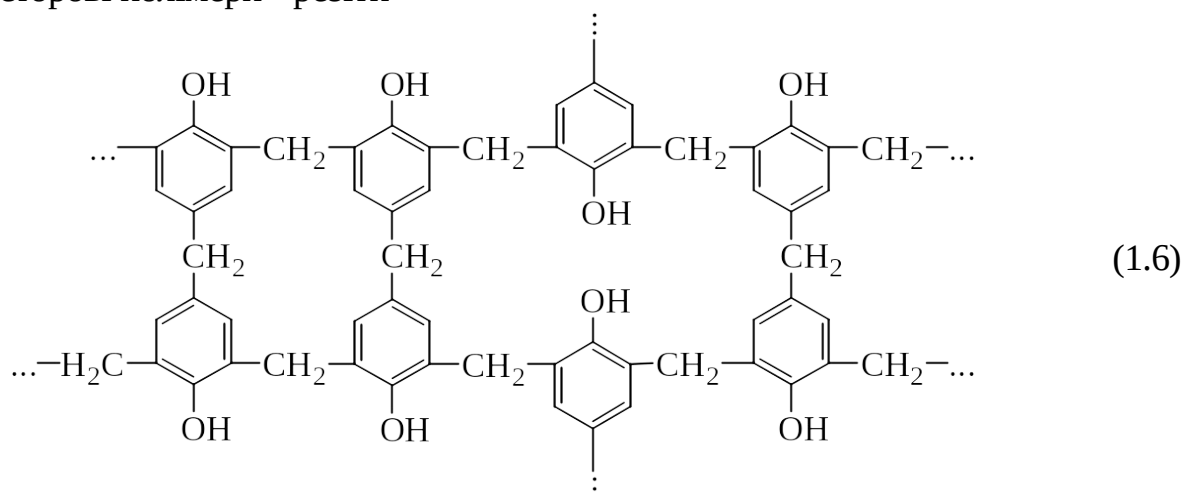


Якщо замість галоїдоалкіла застосувати *n*-толуолсульфохлорид, то утворюється тозилловий ефір полі-*o*-метиленоксифенілена, який добре розчиняється в неполярних розчинниках. Властивості новолакових смол можливо змінити також, використовуючи при поліконденсації заміщені феноли чи замінюючи формальдегід іншими альдегідами [6].

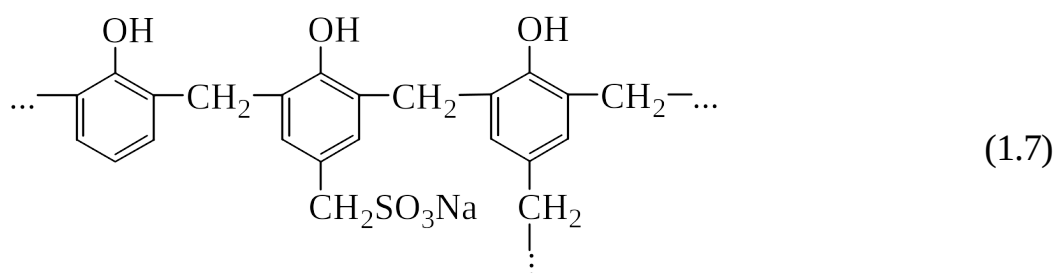
При дії формальдегіда на полі-*o*-метиленоксифенілен чи при поліконденсації фенолу з надлишком формальдегіду, завдяки трифункціональності фенолу, утворюються розгалужені полімери – резولي



чи просторові полімери - резіти



Поліконденсацією *n*-крезол- ω -сульфо кислоти з фенолом і формальдегідом отримують катіонообмінні смоли, які широко використовуються в цілому ряді сорбційних процесів, в тому числі у процесах водопідготовки для вилучення з питної води іонів важких металів



Знаходять широке застосування також катіонообмінні смоли, які отримують поліконденсацією *n*-фенолсульфо кислоти з фенолом і формальдегідом

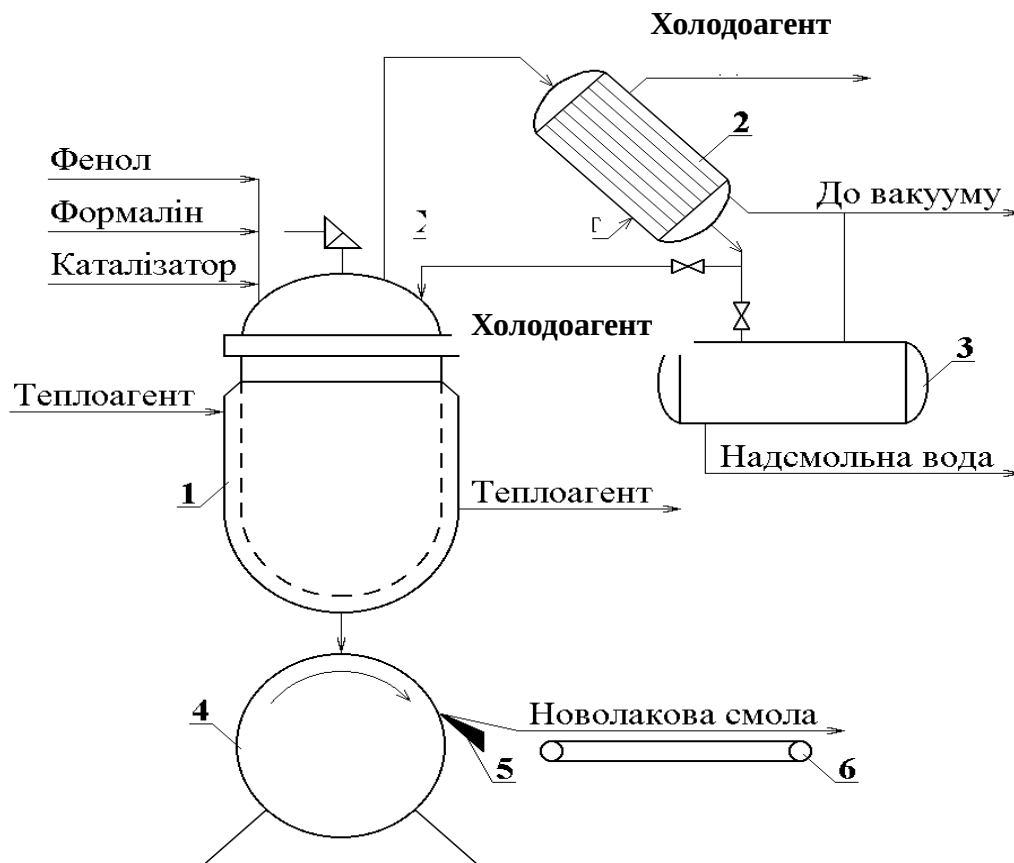


Рис. 2.1 – Технологічна схема виробництва новолакової смоли періодичним методом: 1 - реактор; 2 - трубчастий холодильник; 3 - збірник надсмольної води; 4 - барабан; 5 - ніж; 6 - транспортер

Реактор 1 з'єднаний з трубчастим холодильником 2, що працює як зворотний при конденсації і перемикається на прямий хід при сушці, і з охолоджуючим барабаном 4, на поверхні якого застигає отримана новолакова смола. З мірників (на схемі не показані) фенол і формальдегід подаються в реактор 1. Після завантаження сировини вмикають мішалку і подають в реактор порцію каталізатора - соляної кислоти при температурі 40°C . Далі, при працюючій мішалці, починають нагрів реакційної маси за рахунок подачі в кожух реактора пари. Через 25-30 хвилин температура маси у реакторі досягає $60-75^{\circ}\text{C}$, починається екзотермічна реакція між фенолом і формальдегідом та подача пари в кожух реактора припиняється. Коли температура реакційної суміші через 40-60 хвилин досягає $95-98^{\circ}\text{C}$, суміш закипає. Парова суміш, що утворюється в ході поліконденсації, потрапляючи в холодильник 2, охолоджується, конденсується і повертається в реактор. Коли кипіння вщухає, в реактор вводять другу порцію каталізатора. Поліконденсація закінчується через 90-120 хвилин від початку кипіння.

Після закінчення поліконденсації одержану сиру смолу переводять на режим сушки, що полягає у вилученні зі смоли води, фенолу і формальдегіду, що не прореагували. З переведенням смоли на сушку холодильник установлюють на прямий хід; в кожух реактора подають пару, а в самому реакторі створюють вакуум для зниження температури кипіння смоли, що містить до 20 % води, 10 % фенолу і 2-3 % формальдегіду. Леткі продукти, охолонувши в холодильнику 2,

зріджуються і стікають в збірник надсмольної води 3. Після доведення смоли до кондиції відключають вакуум, припиняють подачу пари в кожух реактора і смолу зливають тонким шаром на охолоджувану поверхню барабана 4, всередину якого подається холодна вода. Затверділа смола зрізається з барабана ножом 5 і транспортером 6 спрямовується на упаковку. Загальна тривалість циклу виробництва новолакової смоли залежно від виду сировини, властивостей кінцевого продукту і обладнання, що використовується, складає 4-8 годин.

У випадку безперервного методу виробництва новолакової смоли, схема якого показана на рис. 2.2 [8], фенолоформальдегідна суміш подається в верхню секцію вертикальної чотирисекційної реакційної колони 1. Вона являє собою каскад з чотирьох реакторів змішування, з'єднаних загальним валом з якірними або рамними мішалками, що знаходяться в кожному реакторі, і переливними трубами. Вихідна суміш з верхньої секції самопливом переміщується з секції в секцію. Соляна кислота через дозатори (на схемі не показані) безперервно подається в кожен секцію колони. Всі секції, що мають індивідуальні пароводяні кожухи для обігріву паром, з'єднані з загальним зворотним холодильником 2. Пари летких речовин, що конденсуються в ньому, повертаються в першу секцію колони.

Поліконденсація проводиться при атмосферному тиску і температурі кипіння суміші 96-98⁰С. подача пари в секції регулюється залежно від кількості конденсату, стікаючого зі зворотного холодильнику 2.

З реакційної колони емульсія смоли надходить у вертикальний відстійник безперервної дії (флорентіну) 3, з охолоджуючим змішувачем. У відстійникові емульсія розшаровується на надсмольну воду та смолу. Надсмольна вода надходить в додатковий відстійник (на схемі не показаний), а смола перекачується по смолопроводу (що обігрівається) на сушку в один з двох почергово працюючих сушильних апаратів 4, що являють собою кожухотрубчасті теплообмінники, по трубах яких проходить смола, а в міжтрубний простір надходить пара під тиском до 2,5 МПа. Сушка смоли відбувається при температурі 140-160⁰С при вакуумі 60-80 кПа. Далі смола надходить на охолоджуючий барабан 5, в який подається холодна вода. З барабана, що обертається, застигла крихкою плівкою смола зрізається ножом 6 у вигляді шматочків товщиною 1-2 мм і шириною 0,5-5 мм, після чого через транспортер 7 подається на склад.

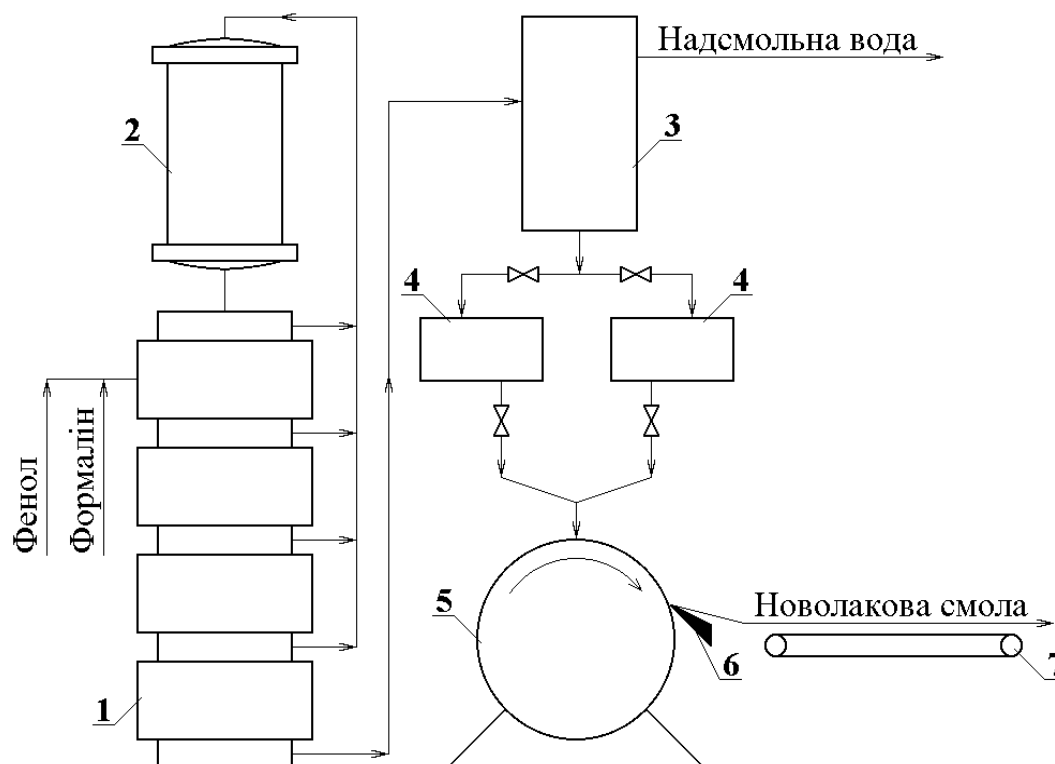


Рис. – 2.2. Технологічна схема виробництва новолакової смоли безперервним методом: 1 - реакційна колона; 2 - зворотній холодильник; 3 - відстійник; 4 - сушильні апарати; 5 - барабан; 6 - ніж; 7 - транспортер

Резольні смоли отримують переважно періодичним способом внаслідок необхідності ретельного контролю за перебігом реакції.

Технологічний процес виробництва резольних смол значною мірою аналогічен виробництву новолачних смол. Технологічну схему резольних смол наведено на рис. 2.3. [1].

Фенол, крезол, формалін та аміачна вода із відповідних ємностей через вагові дозатори надходять в реакційний (кондесацийно-сушильний) апарат 1. Після завантаження компонентів реакційної суміші в апарат 1 холодильник 2 вмикається як зворотній і у разі постійного перемішування суміш нагрівається до 60–70°C парою, що подається в «сорочку» апарата 1 під тиском 0,2 МПа.

Потім подавання пари припиняють, а подальше підвищення температури (до 90–98°C) відбувається внаслідок екзотермічної реакції. Процес поліконденсації відбувається за перемішування та постійного кипіння суміші протягом 20–40 хв. Сушіння продукту здійснюють під вакуумом (залишковий тиск ~0,07 МПа) у цьому самому апараті 1, але холодильник 2 уже працює як прямий. Після закінчення сушіння із відповідної ємності в апарат 1 вводять спирт до досягнення концентрації резолу 55 %. Розчин смоли охолоджують і подіють у збірник 3. Надсмольні води збираються у 4, звідки подаються на регенерацію.

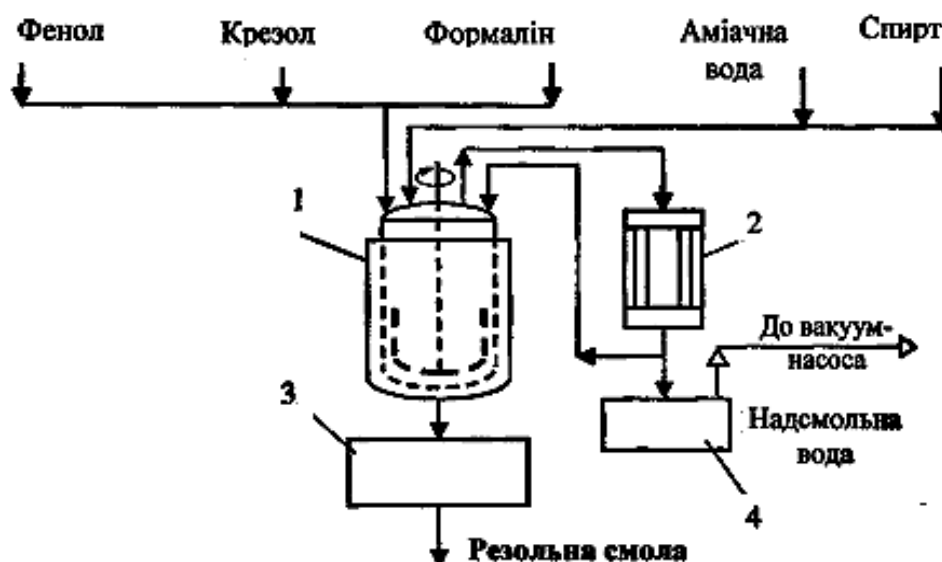
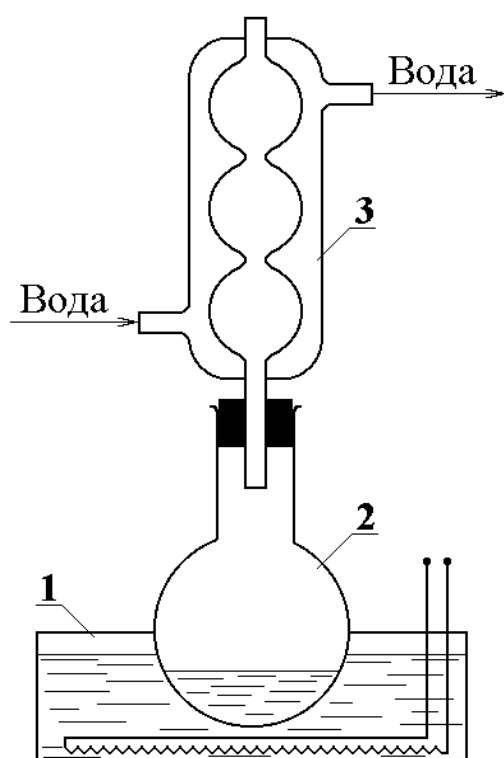


Рис. – 2.3. Технологічна схема виробництва резольної фенолоформальдегідної смоли: 1 - реактор; 2 - кожухотрубний теплообмінник; 3 - збірник розчину смоли; 4 - збірник надсмольної води

3. МЕТА РОБОТИ

Моделювання процесу синтезу новолакової фенолоформальдегідної смоли періодичним способом. Якісна та кількісна характеристики процесу і одержаного продукту.

4. ОПИС ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ



Лабораторна установка для отримання новолакової смоли наведена на рис. 4.1. Вона складається з водяної бані 1, круглодонної скляної колби 2, моделюючої варочний котел-реактор, і зворотного холодильника 3, призначеного для повертання в реакційну колбу летючих компонентів реакційної суміші в ході процесу поліконденсації.

При підготовці установки до роботи за 20 хвилин до початку досліду вмикають водяну баню 1 і безпосередньо перед початком досліду подають охолоджуючу воду в холодильник 3.

Рис. – 4.1. Схема лабораторної установки для отримання новолакової смоли:

- 1 - водяна баня;
- 2 - реакційна колба;
- 3 - зворотній холодильник

5. ПИТАННЯ ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ

При виконанні даної роботи забороняється:

- приступати до досліду без дозволу викладача;
- вмикати та вимикати водяну баню вологими руками;
- залишати без нагляду включену установку.

Кожну рідину належить відбирати за допомогою окремого вимірювального посуду, на якому зазначена назва відповідної рідини.

Особливої обережності слід дотримуватися при роботі з фенолом. При попаданні цієї речовини на відкриті ділянки шкіри швидко протерти їх гліцерином та промити рясним струменем води.

6. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

6.1. Попередні зауваження

При виконанні роботи необхідно:

- а) уважно ознайомитись з завданням;
- б) не захащувати своє робоче місце сторонніми предметами, що не стосуються виконуваної роботи;
- в) не відволікатися та не заважати товаришам, нічого не брати з іншого столу – все необхідне для виконання роботи наявне на вашому робочому місці;
- г) при виникненні будь-яких ускладнень звертатися за роз'ясненнями до викладача;
- д) по закінченні роботи навести порядок на робочому місці.

Надсмольну воду після виконання всіх аналізів злити в збірник надсмольної води (**ні в якому разі не зливати у раковину!**).

Обов'язковим є виконання наведених вище вимог техніки безпеки.

6.2. Виконання роботи

Перед початком роботи за заданими викладачем вихідними даними слід розрахувати склад реакційної суміші (див. підрозд. 8.1).

При підготовці установки до досліду необхідно:

- 1) ввімкнути водяну баню 1;
- 2) засипати в реакційну колбу 2 задану викладачем кількість фенолу та залити розраховані об'єми формаліну та соляної кислоти;
- 3) ретельно перемішати вміст колби;
- 4) зібрати лабораторну установку відповідно до рис. 4.1.

При зважуванні фенолу, що зберігається у витяжній шафі, для запобігання одержання хімічних опіків потрібно користуватися спеціальною ложкою (шпателем). Розрахункова кількість формаліну та каталізатора (соляної кислоти) відмірюється мірними циліндрами (користуватися піпеткою не можна).

Щоб уникнути налипання фенолу на стінки колби 2, у першу чергу в суху колбу засипають кристалічний фенол і лише після цього додають рідкі компоненти реакційної суміші - формалін та соляну кислоту.

Поставлена на нагріву водяну баню однорідна рідка суміш поступово мутніє і розшаровується через 15-20 хвилин після початку досліду на два шари: нижній - продукти поліконденсації, і верхній - надсмольну воду.

Оскільки збільшення часу поліконденсації сприяє більш повному зв'язуванню фенолу з формальдегідом і підвищенню середньої молекулярної маси кінцевих продуктів, поліконденсацію проводять звичайно ще 1,5-2 години після розшаровування суміші. Конкретна тривалість процесу задається викладачем.

По закінченні процесу установку розбирають, надсмольну воду з колби 2 обережно декантують в мірний циліндр, визначають її об'єм і відбирають пробу для визначення остаточного вмісту формальдегіду (див. розд. 7), а смолу виливають в порцелянову чашку, що встановлюється після цього на піщану баню у витяжній шафі для видалення з неї води та низькомолекулярних продуктів поліконденсації.

Закінчення процесу сушки смоли визначається за наступними ознаками:

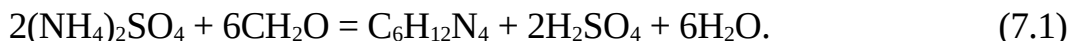
- 1) водний залишок, що міститься у смолі, повинен повністю випаруватися;
- 2) повинно припинитися газовиділення з маси, що нагрівається;
- 3) смола повинна стати цілком прозорою, рухомою і легко витягуватися в нитки.

При сушці смоли не можна допускати перегріву, що веде до втрат і погіршення якості смоли. Закінчення сушки смоли обов'язково фіксується в присутності викладача. Висушену смолу з чашки виливають на підкладку, в якості якої використовують заздалегідь зроблений і зважений на технічних вагах невеликий паперовий коробок, а після затвердіння смоли його знову зважують і визначають таким чином фактичний вихід смоли. Отримані дані заносять до табл. 8.3.

7. ВИЗНАЧЕННЯ МАСИ ФОРМАЛЬДЕГІДУ, ЩО НЕ ВСТУПИВ У РЕАКЦІЮ

Для визначення маси формальдегіду, що не вступив у реакцію, з надсмольної води за допомогою піпетки відбирають пробу об'ємом 10 мл і переносять в конічну колбу ємністю 250 мл. В колбу додають 50-100 мл дистильованої води і наявну в розчині соляну кислоту нейтралізують 0,1 н. розчином лугу в присутності метилоранжу (2-3 краплини). Об'єм розчину лугу, що пішов на нейтралізацію, не фіксується і в подальших розрахунках не використовується.

В колбу додають 25 мл насиченого розчину амоній сульфату, при цьому формальдегід, який не вступив у реакцію поліконденсації, взаємодіє з амоній сульфатом по реакції



Якщо в надсмольній воді наявний вільний формальдегід (його якісний вміст визначають по зміні забарвлення розчину), в колбу додають фенолфталеїн (7–8 краплин) і сульфатну кислоту, що виділилася в результаті протікання реакції (7.1), відтитровують 0,1 н. розчином лугу.

Масу формальдегіду, що не вступив у реакцію поліконденсації, розраховують за формулою, г

$$m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{непрореаг.}} = \frac{V_{\text{луг.}} \cdot V_{\text{надсм.вода}} \cdot 0,0045}{10}, \quad (7.2)$$

де $V_{\text{луг.}}$ - об'єм 0,1 н. розчину лугу, що витратився на титрування, мл;

$V_{\text{надсм. вода}}$ - загальний об'єм надсмольної води, мл;

0,0045 - маса CH_2O , що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину лугу, г.

Всі дані за визначенням маси формальдегіду, що не вступив у реакцію, заносять до табл. 7.1.

Таблица 7.1

Визначення маси формальдегіду, що не вступив у реакцію

Об'єм 0,1 н. розчину лугу, що витратився на титрування, мл	Загальний об'єм надсмольної води, мл	Маса CH_2O , що не вступив у реакцію, г

8. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

8.1. Розрахунок складу реакційної суміші

Перед початком роботи за заданими викладачем вихідними даними необхідно визначити об'єми формаліну і соляної кислоти для досліду.

Вихідні дані і результати розрахунку складу реакційної суміші зводять до табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Розрахунок складу реакційної суміші

Вихідні дані		Розрахункові дані	
Маса фенолу, г		Маса формальдегіду, г	
Ступінь поліконденсації		Маса формаліну, г	
Вміст формальдегіду у формаліні, %		Об'єм формаліну, мл	
Густина формаліну, г/см ³		Маса HCl, г	
Відношення маси HCl до маси C ₆ H ₅ OH		Об'єм соляної кислоти, мл	
Нормальність соляної кислоти, г-екв/л			

Масу формальдегіду розраховують за формулою, г

$$m_{\text{CH}_2\text{O}} = m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{n \cdot M_{\text{CH}_2\text{O}}}{(n+1) \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}, \quad (8.1)$$

де $m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ - задана маса фенолу, г;

$M_{\text{CH}_2\text{O}}$ і $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ - молярні маси формальдегіду та фенолу, відповідно, г/моль;

n - заданий ступінь поліконденсації.

Масу формаліну розраховують за формулою, г

$$m_{\text{форм.}} = m_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot \frac{100}{C_{\text{CH}_2\text{O}}}, \quad (8.2)$$

де $C_{\text{CH}_2\text{O}}$ - вміст формальдегіду у формаліні, %.

Об'єм формаліну визначають за формулою, мл

$$V_{\text{форм.}} = \frac{m_{\text{форм.}}}{\rho_{\text{форм.}}}, \quad (8.3)$$

де $\rho_{\text{форм.}}$ - густина формаліну заданої відсоткової концентрації, г/см³.

Густину формаліну знаходять за допомогою даних табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Густина розчинів формаліну залежно від їх концентрації

$C_{\text{CH}_2\text{O}},$ %	$\rho_{\text{форм.}}$ г/см ³	$C_{\text{CH}_2\text{O}},$ %	$\rho_{\text{форм.}}$ г/см ³	$C_{\text{CH}_2\text{O}},$ %	$\rho_{\text{форм.}}$ г/см ³	$C_{\text{CH}_2\text{O}},$ %	$\rho_{\text{форм.}}$ г/см ³
30,0	1,083	34,0	1,098	36,5	1,109	38,5	1,117
31,0	1,087	35,0	1,102	37,0	1,111	39,0	1,119
32,0	1,091	35,5	1,104	37,5	1,113	39,5	1,122
33,0	1,095	36,0	1,107	38,0	1,115	40,0	1,124

Масу гідроген хлориду знаходять за формулою, г

$$m_{\text{HCl}} = m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \omega_{\text{HCl}}, \quad (8.4)$$

де ω_{HCl} - відношення маси гідроген хлориду до маси фенолу.
Об'єм соляної кислоти розраховують за формулою, мл

$$V_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}} \cdot \frac{1000}{E_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}, \quad (8.5)$$

де E_{HCl} - еквівалентна маса гідроген хлориду, г/екв.; N_{HCl} - нормальність соляної кислоти, г-екв/л.

8.2. Визначення основних кількісних критеріїв процесу отримання новолакової смоли

Середню молекулярну масу новолакової смоли, виходячи з рівняння (1.3), визначають за формулою, г/моль

$$M_{\text{HC}} = (n + 1) \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} + n \cdot (M_{\text{CH}_2\text{O}} - M_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (8.6)$$

де $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$, $M_{\text{CH}_2\text{O}}$, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ - молярні маси фенолу, формальдегіду та води, відповідно, г/моль;
 n – заданий ступінь поліконденсації.

Ступінь перетворення вихідної сировини розраховують за формулою

$$X_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{CH}_2\text{O}} - m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{непрореаг.}}}{m_{\text{CH}_2\text{O}}}. \quad (8.7)$$

Відносний вихід новолакової смоли визначають за формулою, %

$$\Phi_{\text{HC}} = \frac{m_{\text{HC}}^{\text{факт.}}}{m_{\text{HC}}^{\text{теор.}}} \cdot 100, \quad (8.8)$$

де $m_{\text{HC}}^{\text{факт.}}$ і $m_{\text{HC}}^{\text{теор.}}$ - фактична та теоретична маса новолакової смоли, відповідно, г.

Теоретичну масу смоли, виходячи з рівняння (1.3) визначають за формулою, г

$$m_{\text{HC}}^{\text{теор.}} = m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \left[\frac{M_{\text{HC}}}{(n + 1) \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}} \right]. \quad (8.9)$$

Всі отримані дані по визначенню відносного виходу, середньої молекулярної маси новолакової смоли та ступеня перетворення вихідної сировини заносять до табл. 8.3.

Таблиця 8.3

Визначення основних кількісних критеріїв
процесу отримання новолакової смоли

Маса паперової підкладки, г	Маса підкладки зі смолою, г	$m_{\text{НС}}^{\text{факт.}}$, г	$m_{\text{НС}}^{\text{теор.}}$, г	$\Phi_{\text{НС}}$, %	$X_{\text{CH}_2\text{O}}$	$M_{\text{НС}}$, г/моль

8.3. Складання матеріального балансу процесу отримання новолакової смоли

Матеріальний баланс (МБ) складається на основі матеріального розрахунку, як при проектуванні, так і при аналізі роботи підприємства або якоїсь його частини, цеху, установки. Завершенням розрахункової частини роботи є складання МБ реактора (реакційної колби) лабораторної установки.

Рівняння матеріального балансу (РМБ) в загальному випадку має такий вигляд:

$$\sum m_{\text{приб.}} = \sum m_{\text{витр.}}, \quad (8.10)$$

де $m_{\text{приб.}}$ і $m_{\text{витр.}}$ – маси прибуткової і витратної частин МБ, відповідно. Для реакційної колби лабораторної установки РМБ має вигляд

$$\begin{aligned} m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{\text{приб.}} + m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{приб.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{форм.}} + m_{\text{HCl}}^{\text{приб.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{HCl}} = \\ = m_{\text{НС}} + m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{витр.}} + m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{\text{витр.}} + m_{\text{HCl}}^{\text{витр.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр.}} + m_{\text{НП}}^{\text{втрати}}, \end{aligned} \quad (8.11)$$

де $m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{\text{приб.}}$, $m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{приб.}}$, $m_{\text{HCl}}^{\text{приб.}}$ – маси фенолу, формальдегіду та гідроген хлориду в прибутковій частині МБ, відповідно; $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{форм.}}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{HCl}}$ – маси води у складі формаліну та соляної кислоти, відповідно; $m_{\text{НС}}$ – маса отриманої новолакової смоли; $m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{HCl}}^{\text{витр.}}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр.}}$ – маси формальдегіду, фенолу, гідроген хлориду та води у витратній частині МБ, відповідно; $m_{\text{НП}}^{\text{втрати}}$ – маса низькомолекулярних продуктів поліконденсації та втрати.

Критерієм правильності складання матеріального балансу є однаковість мас його прибуткової і витратної частин.

При складанні матеріального балансу реакційної колби використовуються дані з табл. 7.1, 8.1, 8.3.

Матеріальний баланс оформляється в табличній формі (табл. 8.5).

8.3.1. Складання прибуткової частини матеріального балансу

Маса $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ задається в складі вихідних даних - див. табл. 8.1.

Маса CH_2O розрахована раніше - див. табл. 8.1.

Масу H_2O у складі формаліну розраховують за використанням даних табл. 8.1. за формулою, г

$$m_{H_2O}^{форм.} = m_{форм.} - m_{CH_2O}. \quad (8.12)$$

Маса HCl у складі соляної кислоти розрахована раніше - див. табл. 8.1.

Масу H_2O у складі соляної кислоти визначають з використанням даних табл. 8.1 за формулою, г

$$m_{H_2O}^{HCl} = V_{HCl} \cdot \rho_{HCl} - m_{HCl}, \quad (8.13)$$

де ρ_{HCl} - густина соляної кислоти заданої нормальності, $г/см^3$.

Значення ρ_{HCl} визначають за допомогою табл. 8.4.

Таблиця 8.4

Густина водних розчинів HCl залежно від їх нормальної концентрації

$N_{HCl}, г-екв/л$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\rho_{HCl}, г/см^3$	1,000	1,002	1,003	1,005	1,007	1,009	1,011	1,012	1,014	1,016

8.3.2. Складання витратної частини матеріального балансу

Фактична маса новолакової смоли визначена раніше - див. табл. 8.3.

Маса CH_2O , що не вступив у реакцію, визначена раніше - див. табл. 7.1.

Масу C_6H_5OH , що не вступив у реакцію, розраховують за формулою, г

$$m_{C_6H_5OH}^{витр.} = m_{CH_2O} \cdot \frac{(n+1) \cdot M_{C_6H_5OH}}{n \cdot M_{CH_2O}} \cdot (1 - X_{CH_2O}). \quad (8.14)$$

Так як соляна кислота в даному процесі виступає в ролі каталізатора, то маса гідроген хлориду у витратній частині МБ буде дорівнювати його масі в прибутковій частині.

Вода у витратну частину МБ потрапляє за двома статтями. По перше, це вода у складі розчинів, з яких готується вихідна реакційна суміш (формалін та соляна кислота). По друге, це вода, яка утворюється в результаті реакцій поліконденсації.

Масу реакційної H_2O розраховують за формулою, г

$$m_{H_2O}^{реак.} = m_{CH_2O} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CH_2O}} \cdot X_{CH_2O}. \quad (8.15)$$

Масу H_2O у витратній частині матеріального балансу, таким чином, розраховують за формулою, г

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр.}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{форм.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{HCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{реак.}} \quad (8.16)$$

Масу низькомолекулярних продуктів поліконденсації та масу втрат визначають сумарно як різницю між загальною масою прибутку та всіма вище розрахованими статтями витратної частини матеріального балансу, г

$$m_{\text{НП}}^{\text{втрати}} = \left(m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{\text{приб.}} + m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{приб.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{форм.}} + m_{\text{HCl}}^{\text{приб.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{HCl}} \right) - \left(m_{\text{НС}} + m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{витр.}} + m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{\text{витр.}} + m_{\text{HCl}}^{\text{витр.}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр.}} \right) \quad (8.17)$$

Таблиця 8.5

Матеріальний баланс процесу отримання новолакової смоли

ПРИБУТОК			ВИТРАТИ		
Статті прибутку	г	%	Статті витрат	г	%
C ₆ H ₅ OH			Новолакова смола		
Формалін:			CH ₂ O		
CH ₂ O			C ₆ H ₅ OH		
H ₂ O			HCl		
Разом:			H ₂ O		
Соляна кислота:			Низькомолекулярні продукти та втрати		
HCl					
H ₂ O					
Разом:					
Всього:			Всього:		

9. ВИМОГИ ДО УПОРЯДКУВАННЯ ЗВІТУ

Звіт про роботу повинен бути написаний охайно і грамотно, містити дані усіх визначень, розрахунки, схему лабораторної установки.

Рекомендований план звіту:

- мета роботи;
- стислий опис теоретичних основ отримання фенолоформальдегідних смол;
- стислий опис лабораторної експериментальної установки;
- порядок проведення роботи;
- методики і результати аналізів (визначення залишкової кількості формальдегіда в реакційній суміші);
- розрахунки по роботі (визначення об'ємів формаліну і соляної кислоти для досліду, відносного виходу новолакової смоли, тощо);
- матеріальний баланс процесу отримання новолакової смоли;
- висновки з роботи.

Всі експериментальні дані і результати розрахунків повинні бути оформлені у вигляді відповідних таблиць.

10. ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО ЗАХИСТУ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

1. Дайте визначення поняттю «смола».
2. Дайте визначення поняттю «пластичні композиційні матеріали».
3. Які області застосування фенолоформальдегідних смол Ви знаєте?
4. Дайте визначення поняттю «термопластична фенолоформальдегідна смола».
5. Дайте визначення поняттю «термореактивна фенолоформальдегідна смола».
6. Охарактеризуйте властивості термопластичних та термореактивних фенолоформальдегідних смол.
7. Наведіть хімічну схему отримання новолакової смоли.
8. Як молярне співвідношення між фенолом та формальдегідом впливає на макромолекулярну структуру та властивості фенолоформальдегідних смол?
9. Як молярне співвідношення між фенолом та формальдегідом, а також температура та тривалість процесу впливає на середню молекулярну масу отримуваної новолакової смоли?
10. Які каталізатори використовуються при виробництві фенолоформальдегідних смол?
11. Які способи модифікації фенолоформальдегідних смол Вам відомі?
12. З яких основних операцій складається процес виробництва фенолоформальдегідної смоли?
13. Які речовини використовують при виробництві новолакової смоли?

14. Розкажіть, як функціонує технологічна схема виробництва новолакової смоли періодичним методом.

15. Розкажіть, як функціонує технологічна схема виробництва новолакової смоли безперервним методом.

16. Як Ви гадаєте, чому на технологічній схемі виробництва новолакової смоли безперервним методом передбачено два сушильні апарати?

17. Охарактеризуйте хімічні реактори на промислових технологічних схемах виробництва новолакової смоли за тепловим режимом та гідродинамічною обстановкою.

18. Вкажіть тип розглянутого ХТП за характером хімічного перетворення та за фазовим станом реагентів.

19. Розкажіть, як функціонує технологічна схема виробництва резольної смоли.

20. В чому полягають особливості кінетики гетерогенно-каталітичного ХТП на прикладі отримання фенолоформальдегідної смоли.

21. Дайте визначення поняттю «ступінь перетворення».

22. Дайте визначення поняттю «селективність процесу».

23. В чому полягає принцип складання матеріально балансу хімічного реактора?

24. В чому полягає принцип складання теплового балансу хімічного реактора?

25. Дайте визначення відносного Φ_R та практичного виходу (наведіть приклад з лабораторної роботи).

26. Для отримання фенолоформальдегідної смоли було взято 1 кг фенолу та 0,5 л 40%-ного формаліну. Термопластична чи термореактивна смола утвориться в результаті процесу поліконденсації?

27. Сформулюйте принцип Ле-Шательє.

28. Які Ви знаєте способи збільшення рівноважного ступеня перетворення сировини?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яворський В. Т., Перекупко Т. В., Знак З. О., Савчук Л. В. Загальна хімічна технологія. – Львів. : Львівська політехніка, 2009. – 552 с.
2. Мухленов И. П., Горштейн А. Е., Тумаркина Е. С. Основы химической технологии. – М. : Высшая школа, 1991. – 463 с.
3. Власов С. В., Калинин Э. Л., Кандырин Л. Б. и др. Основы технологии переработки пластмасс. - М. : Химия, 1995. - 528 с.
4. Брацыхин Е. А. Технология пластических масс. – Л. : Химия, 1974. – 352 с.
5. Барштейн Р. С., Сорокина И. А. Каталитическая поликонденсация. - М. : Химия, 1988. - 285 с.
6. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе: Пер.с англ. - М. : Химия, 1983. - 280 с.
7. Амелин А. Г. Общая химическая технология. – М. : Химия, 1977. – 400 с.
8. Мухленов И. П., Кузнецов Д. А., Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., Фурмер И. Э. Общая химическая технология. – М. : Высшая школа, 1970. – 600 с.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Теоретичні основи виробництва фенолоформальдегідних смол.....	4
2. Стисла характеристика промислових технологічних схем.....	7
3. Мета роботи.....	11
4. Опис лабораторної установки.....	11
5. Питання техніки безпеки.....	12
6. Порядок виконання роботи.....	12
6.1. Попередні зауваження.....	12
6.2. Виконання роботи.....	12
7. Визначення маси формальдегіду, що не вступив у реакцію.....	13
8. Обробка результатів експерименту.....	14
8.1. Розрахунок складу реакційної суміші.....	14
8.2. Визначення основних кількісних критеріїв процесу отримання новолакової смоли.....	16
8.3. Складання матеріального балансу процесу отримання новолакової смоли.....	17
8.3.1. Складання прибуткової частини матеріального балансу.....	18
8.3.2. Складання витратної частини матеріального балансу.....	18
9. Вимоги до упорядкування звіту.....	20
10. Перелік питань до захисту лабораторної роботи.....	20
Список літератури.....	22