

СИНТЕЗ КАРБАМИДНЫХ СМОЛ ПОЛУНЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КОНЦЕНТРАТА

С. И. Стомпель ЗАО “Безопасные технологии”

Д.А. Щедро АОЗТ Центральный научно - исследовательский институт фанеры

Санитарно - гигиенические свойства плит зависят от ряда факторов, одним из которых является содержание свободного формальдегида в карбамидной смоле, используемой для их изготовления. Принято считать, что чем меньше свободного формальдегида в смоле, тем ниже токсичность материалов, полученных на ней. Содержание свободного формальдегида в смоле зависит от мольного соотношения исходных компонентов, взятых для изготовления её, и в определённых границах может регулироваться технологическими приёмами ведения процесса синтеза. Однако чем ниже мольное отношение формальдегида к карбамиду в рецептуре смолы, тем труднее соблюсти баланс между высокими клеящими свойствами и низким содержанием свободного формальдегида в ней.

Получению качественных карбамидных смол при низких мольных соотношениях исходных продуктов в определённой степени препятствует качество последних и, в частности, товарного формалина 37 % - ной концентрации, который может содержать до 8 % метанола как стабилизатора. При синтезе карбамидных смол этот метанол тормозит как реакцию гидроксиметилирования аминогрупп, так и реакцию взаимодействия гидроксиметильных групп. Уменьшение скорости образования этих групп вызвано образованием полуацеталей, которые уменьшают равновесную концентрацию свободного формальдегида. Возникающие гидроксиметильные группы могут подвергаться метилированию, что приводит к снижению их концентрации и, следовательно, к замедлению реакции поликонденсации.

Если реакция проводится при температуре кипения реакционной смеси, то метанол, кроме того, уменьшает скорость реакции, снижая температуру кипения. При одном и том же рН скорость конденсации безметанольной смолы больше на 50 %, а продолжительность поликонденсации её меньше. Безметанольная смола содержит больше гидроксиметильных групп, что обуславливает её более высокую реакционную способность.

Таким образом, для синтеза качественных смол необходимо использовать безметанольный формалин. Однако такой формалин при нормальной температуре хранения обладает низкой жизнеспособностью, не превышающей 36 ч, в силу чего он должен быть переработан на месте изготовления. Стабилизация же его аминсоединениями и, в частности, карбамидом позволяет получить безметанольный продукт, получивший название форконцентрат, характеризуемый высокой степенью концентрации формалина и длительной жизнеспособностью. Его применение при синтезе карбамидных смол вместо обычного товарного формалина даёт полное отсутствие сточных вод и других отходов производства, позволяет получать без дистилляции 60... 70 % -ные смолы, сокращает расходы на транспортирование и хранение сырья, уменьшает потребление теплоресурсов и увеличивает производительность оборудования. Форконцентрат стабилен в широком интервале температур хранения.

Эти преимущества использования форконцентрата представляют значительный интерес для изготовителей смол в цехах малой мощности на предприятиях лесопромышленного комплекса. Поэтому ряд химических предприятий - традиционных изготовителей карбамидных смол, производственные мощности которых оказались высвобожденными из-за резкого спада производства древесных плит, предлагают форконцентрат предприятиям, имеющим собственное производство смол. Однако этот форконцентрат, представляя собой полупродукт синтеза смол, имеет их же недостатки, так как изготавливается из того же сырья и на оборудовании и по технологии непрерывного многотоннажного производства, при котором нельзя выдержать постоянного мольного соотношения исходных продуктов. Форконцентраты, поставляемые разными предприятиями, отличаются друг от друга по физико-химическим показателям. Содержание общего формальдегида в них колеблется от 39,5 до 59,5%, а карбамида от 20,5 до 30,0%, концентрация водородных ионов, рН от 5,5 до 8,5. Это осложняет переработку форконцентратов при получении их от разных изготовителей. К тому же потребители форконцентрата становятся заложниками ценовой политики на него, диктуемой поставщиком.

В мировой практике известно получение формальдегида и метанола непрерывным способом на металло-

оксидном катализаторе в реакторах трубчатого типа. Его отличительная черта - полная конверсия исходного продукта при прохождении через слой катализатора и возможность получения формалина концентрацией до 57% с содержанием метанола не более 0,3%. Используя возможности металло-оксидного катализа и межфазной абсорбции, ЗАО "Безопасные технологии" в партнерстве с АОЗТ ЦНИИФ разработали оборудование и технологию синтеза карбамидных смол полунепрерывным способом с использованием газожидкостного процесса получения форконцентрата.

Предлагаемая технология получения карбамидных смол, исходным сырьём для которых являются метанол и карбамид, представляет собой двухстадийный процесс. На первом его этапе метанол, проходя через испаритель и смешиваясь с потоком воздуха, подается в реактор. В процессе окисления его на железо-молибденовом катализаторе кислородом воздуха происходит образование газообразного формальдегида. Насыщенный формальдегидом воздух охлаждается в рекуператоре и подается в абсорбционную колонну, где поглощается раствором карбамида с образованием безметанольного форконцентрата, содержащего 60% формальдегида и 25% карбамида. Выходящий из колонны воздух, содержащий следы формальдегида, метанола и побочных продуктов реакции, проходит через каталитический конвертер, где происходит его полная очистка от загрязняющих веществ.

Описанный процесс протекает в установке, представляющей собой ряд аппаратов, объединенных в единый модуль с оригинальным техническим решением компоновки. Установка полностью автоматизирована, управляется одним оператором и размещается на открытом воздухе рядом с цехом смол, занимая незначительную площадь. Её мощность рассчитана на получение 9 тыс. тонн форконцентрата в год в пересчете на 37 % - ный формалин, что полностью обеспечивает потребности в изготовлении смолы для крупного производства фанеры или ДСП.

Полученный форконцентрат через склад - накопитель подается на вторую стадию синтеза, которая ведется периодическим способом на стандартном оборудовании. Здесь же могут быть использованы выделяющиеся при окислении метанола на первой стадии процесса дистиллят и большое количество тепла, утилизируемое в виде пара. Отличительной особенностью этой стадии является ведение процесса синтеза смолы по мягкому кислотно-щелочному режиму без операции сушки.

Высококонцентрированный безметанольный формалин концентрацией до 57 %, получение которого возможно на первой стадии процесса без использования раствора карбамида в качестве абсорбента, может быть направлен на изготовление фенольных смол.

Предлагаемый способ, позволяя реализовать все преимущества использования форконцентрата, открывает широкие возможности организации экологически чистого производства смол и дает значительный экономический эффект.