

Усовершенствование установки синтеза алкидных смол

к.х.н. А.В.Павлович,
В.В.Владенков,
В.Н.Изюмский
Смоленский лакокрасочный
завод

Несмотря на постоянно расширяющийся ассортимент пленкообразователей, используемых в настоящее время в лакокрасочной промышленности, алкидные смолы (АС) сохраняют лидирующую роль на рынке сырья для ЛКМ благодаря доступности, относительно невысокой стоимости и комплексу ценных эксплуатационных свойств покрытий на их основе.

В этой связи в условиях промышленного производства АС вопросы аппаратурно-технологического оформления процессов их синтеза, интенсификации работы оборудования, снижения расходных норм и потерь сырья, сокращения отходов и длительности процесса имеют первостепенное значение.

♦ Для освоения в производстве новых процессов получения различных пленкообразователей поликонденсационного и полимеризационного типов на Смоленском лакокрасочном заводе создана и успешно действует универсальная опытно-промышленная установка (ОПУ), основу которой составляют два реактора с индукционным обогревом вместимостью 1 м³ и смеситель — 2 м³. Конструкция данной установки и особенности ее работы детально описаны ранее [1]. Отмечалось, что при синтезе АС на ОПУ достигается существенное технологическое преимущество: при параллельной

работе двух реакторов вместимостью 1 м³ на один смеситель с определенным разбросом по времени начала синтеза производительность ОПУ по алкидным лакам достигает производительности реактора вместимостью 3,2 м³.

Вместе с тем эксплуатация установки в условиях производства АС показала, что при ее непрерывной работе в течение 30—35 сут теплообменники (конденсаторы) системы азеотропной отгонки воды забиваются отложениями фталевого ангидрида. Это приводит к вынужденному останову ОПУ, чистке теплообменников и замывке оборудования щелочным раствором. При этом безвозвратно теряется часть фталевого ангидрида, увеличиваются твердые и жидкие отходы, а также простой установки.

Для устранения этого негативного явления и повышения эффективности работы оборудования было проведено следующее усовершенствование. На основании имеющихся литературных данных [2—4], а также с учетом особенностей конструкции и обвязки реакторов нами были сконструированы и изготовлены насадочные колонны, предназначенные для возвращения погонов исходных компонентов в реактор и предотвращения отложения фталевого ангидрида в трубном пространстве конденсатора. Эти колонны были установлены на отгонных трубопроводах и обеспечивали возможность орошения их ксилолом, поступающим из разде-

лительных сосудов. В качестве насадки использовали керамические кольца Рашига размером 25x25 мм.

При проведении пусконаладочных работ тщательно подбирали необходимое число точек орошения и высоту насадочного слоя, которые обеспечивали требуемую плотность орошения, стекание равномерной пленки ксилола по всей насадке и оптимальное разделение парогазовой смеси. С учетом того, что насадочная колонна выполняет также и роль парциального конденсатора, особое внимание уделяли отработке температурного режима ее работы. При этом колонна функционировала таким образом, чтобы пары ксилола и воды проходили между отдельными элементами насадки со скоростью, исключающей задержку жидкости в паровом потоке и захлебывание колонны.

Эксплуатация реакторов, снабженных колоннами орошения, в течение 6 мес и последующее вскрытие конденсаторов показало, что последние находятся в практически идеальном состоянии (отсутствует даже незначительная забивка трубного пространства аппаратов фталевым ангидридом). Кроме того, были выявлены и другие преимущества применения насадочных колонн при получении АС.

Рассмотрим их на примере синтеза пентафталевого (ПФ) лака, модифицированного бензойной кислотой, который используется в производстве алкидных эмалей на Смоленском лакокрасочном заводе. Для его

изготовления применяли масло подсолнечное нерафинированное высшего сорта (ГОСТ 1129—93), пентаэритрит производства ОАО «Метафракс» (ГОСТ 9286—89), фталевый ангидрид производства ОАО «Камтекс-Химпром» (ГОСТ 7119—77), бензойную кислоту производства компании DSM Special Products, специальный катализатор алкоголиза. С целью улучшения эксплуатационных свойств готового лака процесс переэтерификации проводили в две стадии.

На рис. 1 представлены типичные температурно-временные зависимости синтеза выбранного ПФ-лака, полученные при работе реактора опытно-промышленной установки с подключенной к нему насадочной колонной и без таковой по традиционному способу.

На рис. 2 приведено, соответственно, изменение кислотного числа алкидных олигомеров в процессе их синтеза. Из представленных данных следует, что в первом случае время реакции поликонденсации уменьшается в среднем на 30—40 мин, а кислотное число синтезированного олигомера (при достижении одинаковой конечной вязкости продуктов) увеличивается на 2—3 единицы. С учетом того, что скорость полиэтерификации при непрерывном удалении воды из зоны реакции пропорциональна концентрации исходных мономеров [5], полученный результат можно объяснить снижением потерь фталевых ангидридов в системе и возрастанием его концентрации в реакционной массе.

Для подтверждения этого предположения во время работы установки был проведен сравнительный анализ содержания

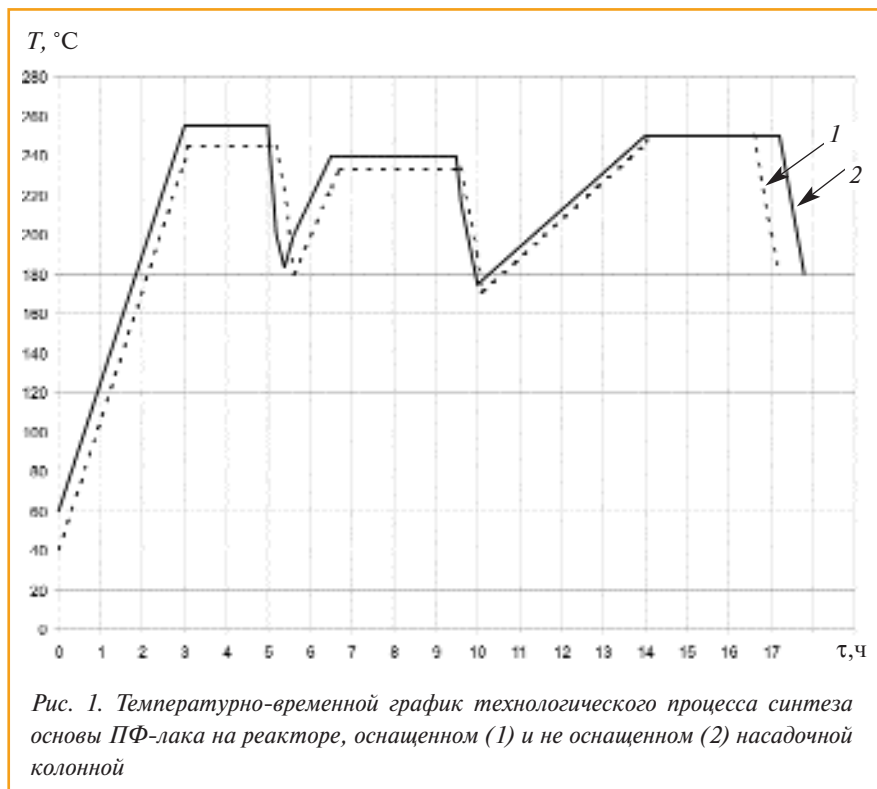


Рис. 1. Температурно-временной график технологического процесса синтеза основы ПФ-лака на реакторе, оснащем (1) и не оснащем (2) насадочной колонной

фталевых ангидридов в пересчете на фталевую кислоту в кислотном слое и сточной воде при синтезе ПФ-лака по первому и второму способам. Пробы отбирали непосредственно после конденсации паров в теплообменнике. Средние значения определяемых показателей, полученные по данным трех синтезов, приведены в таблице.

Как следует из приведенных данных, содержание фталевых ангидридов в водном слое при синтезе АС с работающей насадочной колонной снижается в среднем в 6 раз, а в кислотном слое — в 16 раз. ХПК водного слоя уменьшается в 4,6 раза.

Отметим, что пентафталевый лак, изготовленный на реакторе, оснащем колонной улавливания фталевых ангидридов, имеет и гораздо более низкую цвет-

ность по сравнению с аналогом, синтезированным на реакторе без колонны по традиционному способу — 5 и 15 мг I₂/100 см³ соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют также о возможности определенной корректировки рецептур алкидных олигомеров, синтезируемых на модернизированной ОПУ. Так, рассматриваемая рецептура ПФ-смолы, рассчитанная по алкидной константе K_a и соотношению гидроксильных и карбоксильных эквивалентов [6], имеет следующие значения данных параметров: K_a = 1,019, а соотношение эквивалентов ОН/СООН = 1,18. Так как при синтезе лаковой основы заметно снижаются потери фталевых ангидридов, пересчет рецептуры проводили с учетом результатов

Некоторые характеристики процесса поликонденсации при различных условиях синтеза

Условия синтеза ПФ-лака	Содержание фталевых ангидридов в пересчете на фталевую кислоту, г/л		ХПК* водного слоя, г О ₂ /л
	в водном слое	в кислотном слое	
Без насадочной колонны (традиционный способ)	18—32	17—27	75—125
С насадочной колонной	2,5—5,5	0,7—2,0	9—34

*Химическое поглощение кислорода.

выполненного эксперимента. В результате рецептура алкидного олигомера стала иметь значение алкидной константы $K_a = 0,980$, отношение $ОН/СООН = 1,095$, а полученный новый ПФ-лак — следующие характеристики:

Цвет по йодометрической шкале, $mg I_2/100 cm^3$ 5
 Внешний вид пленки Ровная
 гляцевая
 без включений

Массовая доля нелетучих веществ, % 52

Кислотное число, $mg KOH/g$ 7

Время высыхания до ст. 3 при $20^\circ C$, ч 10

Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), усл. ед. 0,27

Таким образом, усовершенствование установки для синтеза АС, связанное с дополнительным оснащением ее насадочными колоннами, снизило время стадии поликонденсации и, соответственно, энергоемкость процесса в целом, уменьшило потери сырья. При этом сократилось содержание фталевого

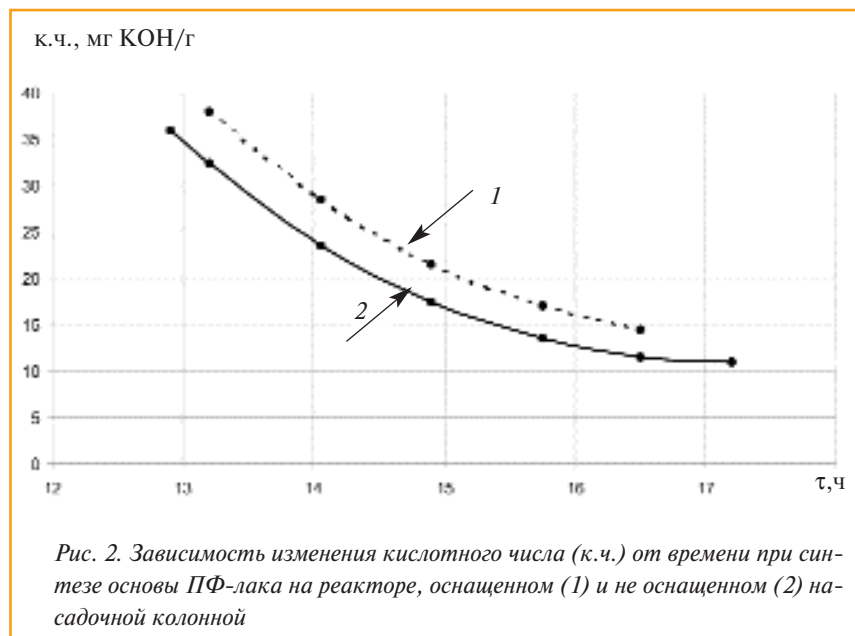


Рис. 2. Зависимость изменения кислотного числа (к.ч.) от времени при синтезе основы ПФ-лака на реакторе, оснащенном (1) и не оснащенном (2) насадочной колонной

ангидрида в сточных водах, повысилась качество готового продукта (в первую очередь цветность) и эффективность работы оборудования.

Литература

1. Павлович А.В., Марченков Д.В. Лакокрасочная пром-сть. 2007. № 8. С. 20—22.

2. Кашиников А.М., Газизулин В.М. ЛКМ и их применение. 1996. № 10. С. 32—36.

3. Кашиников А.М., Газизулин В.М. ЛКМ и их применение. 1996. № 11. С. 27—29.

4. Кашиников А.М. ЛКМ и их применение. 2006. № 6. С. 20—31.

5. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1981. 448 с.

6. Паттон Т. К. Технология алкидных смол. М.: Химия, 1970. 128 с.



III Московская международная конференция «Ароматика 2009» состоится 16 февраля 2009 г. в отеле «Балчуг Кемпински Москва»

В аналогичных мероприятиях прошлых лет приняли участие более 100 российских и зарубежных компаний, в том числе производители нефтяного и каменноугольного бензола, толуола и прочих ароматических углеводородов, крупнейшие потребители «ароматики» для производства капролактама, стирола, фенола, нитробензола и других химических продуктов; компании, предлагающие свои услуги в сфере инжиниринга и технологий производства ароматических соединений; транспортные и торговые компании.

Постоянными участниками конференции являются компании Eurotecnicа, ОАО «Бензол», ВНИИОС-наука, Газпром нефть, Газпром экспорт, Донецкий Индустриальный Союз, ЕвразХолдинг, Рубежанский казённый химический завод «Заря», Казаньоргсинтез, Киришинефтеоргсинтез, КуйбышевАзот, ЛУКОЙЛ-Нефтехим, Мечел, САПР-Нефтехим, Салаватнефтеоргсинтез, СИБУР, ТАНЕКО и многие другие.

Темы, рассматриваемые на конференции:

- состояние и перспективы развития российского рынка ароматических соединений;
- положение России на мировом рынке «ароматики»;
- технологии и оборудование, используемые в производстве ароматических углеводородов;
- новые проекты по строительству и вводу новых мощностей в России и странах СНГ;
- состояние сырьевой базы;
- ценовая конъюнктура рынка.

Дополнительную информацию о предстоящем мероприятии Вы можете получить в Оргкомитете конференции. Для регистрации необходимо заполнить заявку на участие и прислать в Оргкомитет по факсу +7 (495) 797-49-07 или на e-mail: org@creon-online.ru