

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

ННІ/факультет Навчально-науковий технологічний інститут
Кафедра хімічних технологій та інженерії
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
Форма навчання Денна

КВАЛІФІКАЦІЙНА БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

Ткача Олександра Даниловича

На тему Аналіз технології виробництва інден-кумаронових
смол з точки зору екологічності

За матеріалами КХП «АрселорМіттал Кривий Ріг», цех уловлювання

Науковий керівник к.х.н., доцент Кормер Кормер М.В.
(наук. ступінь, вчене звання) (підпис) (прізвище, ініціали)

Робота допущена до захисту в ЕК

Протокол засідання кафедри

від 13 червня 2025 р. № 16

Завідувач кафедри Шмельцер

(підпис)

к.т.н., доцент Шмельцер К.О.

Кривий Ріг – 2025

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
 НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
 Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Рівень вищої освіти бакалавр
 Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Хімічних технологій та інженерії

Завідувач кафедри _____ доцент, к.т.н.
(підпис) Шмельцер К.О.
(посада, вчене звання, прізвище, ініціали)
 « 2 » червня 2024 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Ткача Олександра Даниловича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема кваліфікаційної бакалаврської роботи Аналіз технології виробництва інден-кумаронових смол з точки зору екологічності

керівник кваліфікаційної роботи бакалавра Кормер Марина Віталіївна, к.х.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу № 235-4 від « 04 » квітня 2024 р.

2. Строк подання студентом кваліфікаційної роботи до кафедри 02.06.2024

3. Вихідні дані кваліфікаційної бакалаврської роботи Техніко-економічні показники роботи відділення ректифікації сирого бензолу

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

4.1 Аналітична частина: Склад і властивості коксового газу. Вихід газу і хімічних продуктів коксування. Особливості та схема уловлювання бензолних вуглеводнів з коксового газу. Десорбція бензолних вуглеводнів з поглинального масла у бензолних колонах. Склад важкого бензолу БС-II. Сировина для отримання інден-кумаронових смол.

4.2 Основна частина: Загальні закономірності реакції полімеризації. Радикальна та іонна полімеризація. Особливості полімеризації інден-кумаронових смол. Отримання інден-кумаронових смол іонною полімеризацією. Виробництво інден-кумаронових смол методом радикальної полімеризації Загальна характеристика безпечних умов праці, техніки безпеки, пожежної профілактики у цеху ректифікації сирого бензолу. Заходи із захисту довкілля

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Завданням графічний матеріал не передбачений

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1 Аналітична частина	Кормер М.В., доцент	<i>Кормер</i>	<i>12.05.25</i>
2 Основна частина	Кормер М.В., доцент	<i>Кормер</i>	<i>26.05.25</i>

7. Дата видачі завдання «21» квітня 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Аналітична частина	12.05.25	
2.	Основна частина	26.05.25	
3.	Оформлення пояснювальної записки	30.05.25	
4.	Подання роботи до кафедри	02.06.25	
5.	Захист роботи в ЕК	18.06.25	

Здобувач

Ольга

(підпис)

Ткач О.Д.

(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

Кормер

(підпис)

Кормер М.В.

(прізвище та ініціали)

*Примітка. Бланк друкується з обох сторін на одному аркуші.

АНОТАЦІЯ

Ткач О.Д. Аналіз технології виробництва інден-кумаронових смол з точки зору екологічності.

Спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія», науковий керівник М.В. Кормер. Державний університет економіки і технологій, навчально-науковий технологічний інститут, кафедра хімічних технологій та інженерії, 2025.

Розглянуто технологію виробництва інден-кумаронових смол, переваги та недоліки методів їх виробництва.

Проаналізовано залежність якості інден-кумаронових смол від чинників полімеризації, визначено оптимальні умови протікання процесу полімеризації.

Розглянуті джерела забруднень, що утворюються в процесі виробництва.

Встановлено шляхи вдосконалення технології виробництва інден-кумаронових смол та зниження шкідливого впливу на навколишнє середовище.

Ключові слова: КОКСОВИЙ ГАЗ, СИРИЙ БЕНЗОЛ, ІНДЕН, КУМАРОН, ІНДЕН-КУМАРОНОВІ СМОЛИ, РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ, ІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП	9
1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА	10
1.1 Склад і властивості коксового газу	10
1.2 Схема уловлювання бензольних вуглеводнів з коксового газу	11
1.3 Десорбція бензольних вуглеводнів з поглинального масла	17
1.4 Попередня ректифікація сирого бензолу	20
1.5 Склад важкого бензолу БС-II	23
1.6 Сировина для отримання інден-кумаронових смол	25
1.7 Висновки до аналітичної частини	32
2 ОСНОВНА ЧАСТИНА	34
2.1 Загальні закономірності реакції полімеризації	34
2.2 Радикальна полімеризація	35
2.2.1 Ініціювання радикальної полімеризації	36
2.2.2 Ріст ланцюга	38
2.2.3 Обрив ланцюга	39
2.2.4 Передача ланцюга	40
2.3 Іонна полімеризація	42
2.3.1 Катіонна полімеризація	43
2.3.2 Аніонна полімеризація	44
2.4 Особливості полімеризації інден-кумаронових смол	46
2.5 Отримання інден-кумаронових смол іонною полімеризацією	49
2.6 Залежність якості інден-кумаронових смол від чинників полімеризації	57
2.7 Недоліки іонної полімеризації	62
2.8 Виробництво інден-кумаронових смол методом радикальної полімеризації	63
2.9 Охорона праці та захист навколишнього середовища	67

2.10 Висновки до основної частини	71
ВИСНОВКИ	72
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	73

ВСТУП

Сирий бензол, одержуваний з коксового газу, є джерелом різноманітних продуктів, серед яких бензол, толуол, ксилоли, сірковмісні речовини (сірковуглець, тіофен та його гомологи), ненасичені вуглеводні та інші сполуки. Одними з найбільш цінних компонентів фракції важкого бензолу є ненасичені висококиплячі речовини: стирол, інден, кумарон та їх гомологи. Сумішшю полімерів цих сполук є інден-кумаронові смоли (ІКС).

Інден-кумаронові смоли являють собою рідкі або аморфні тверді термопластичні речовини, забарвлення варіюється від світло-жовтого до темно-коричневого. Характеризуються гарними діелектричними властивостями, стійкістю до дії кислот та лугів, відносно високою термостійкістю, розчинністю в більшості технічних розчинників, гідрофобністю, адгезійною здатністю. Завдяки даним властивостям інден-кумаронові смоли знаходять широке використання у різних галузях промисловості.

Раніше інден-кумаронові смоли використовували переважно у лакофарбовій промисловості та у виробництві друкарських фарб. В даний час ІКС застосовуються у виробництві пластмас, лінолеуму, облицювальних плиток, герметиків, антикорозійних покриттів для металевих конструкцій, клеїв, застосовуються в якості пластифікаторів гумових сумішей та для сповільнення процесу їх вулканізації.

Області використання інден-кумаронових смол постійно розширюються. Хоча в певних галузях ІКС можуть бути замінені іншими синтетичними смолами, в наш час вони мають попит через свої характеристики. В залежності від галузі використання висуваються різні вимоги до якості інден-кумаронових смол (забарвлення, температура розм'якшення, зольність, клейкість та ін.)

АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1. Склад і властивості коксового газу

Коксовий газ – це продукт високотемпературного коксування кам'яного вугілля, який утворюється при нагріванні вугільної шихти до 950-1100 °С без доступу повітря. Використовується для опалення промислових печей або в якості сировини для синтезу аміаку, бензолу, толуолу, ксилолу, сірчаної кислоти.

Коксовий газ являє собою складну суміш газів та парів, є токсичною та вибухонебезпечною речовиною. Вибухова концентрація газу становить від 6 до 30 %. Газ володіє наступними властивостями:

- Густина при 0 °С і 760 мм рт. ст.: 0,45-0,50 кг/ м³;
- Нижча теплота згорання: 17,5 мДж/м³;
- Теплоємність: 1,35 кДж;
- Температура займання: 600-650°С

Вихід газу з 1 т сухої шихти коливається в межах 140-160 кг (близько 300 м³). Склад та вихід коксового газу залежить від властивостей коксованої вугільної шихти, умов коксування, конструкції коксових печей. Збільшення температури призводить до збільшення виходу коксового газу та вмісту у ньому водню.

Газ, який виходить з коксових печей, називається прямим і потребує очистки в хімічних цехах. Склад прямого коксового газу:

- водяні пари: 250-450 г/м³
- аміак: 8-13 г/м³;
- бензольні вуглеводні: 30-40 г/м³;
- пари смоли: 100-120 г/м³;
- сірководень: 5-30 г/м³;
- нафталін: до 10 г/м³;
- ціаністий водень: 0,4-1,5 г/м³;
- легкі піридинові основи: 0,4-0,6 г/м³.

Прямий коксовий газ охолоджується, очищується від парів смоли, вологи, аміаку та сірчистих сполук. Очищений коксовий газ називається зворотнім, частина його застосовується для обігріву коксових печей. Приблизний склад зворотного коксового газу (% об.):

- водень H_2 :	57-61;
- метан CH_4 :	24-28;
- азот N_2 :	2-4;
- кисень O_2 :	0,4-0,8;
- монооксид вуглецю CO :	5-8;
- діоксид вуглецю CO_2 :	2-3;
- ненасичені вуглеводні:	2-3.

1.2. Схема уловлювання бензольних вуглеводнів з коксового газу

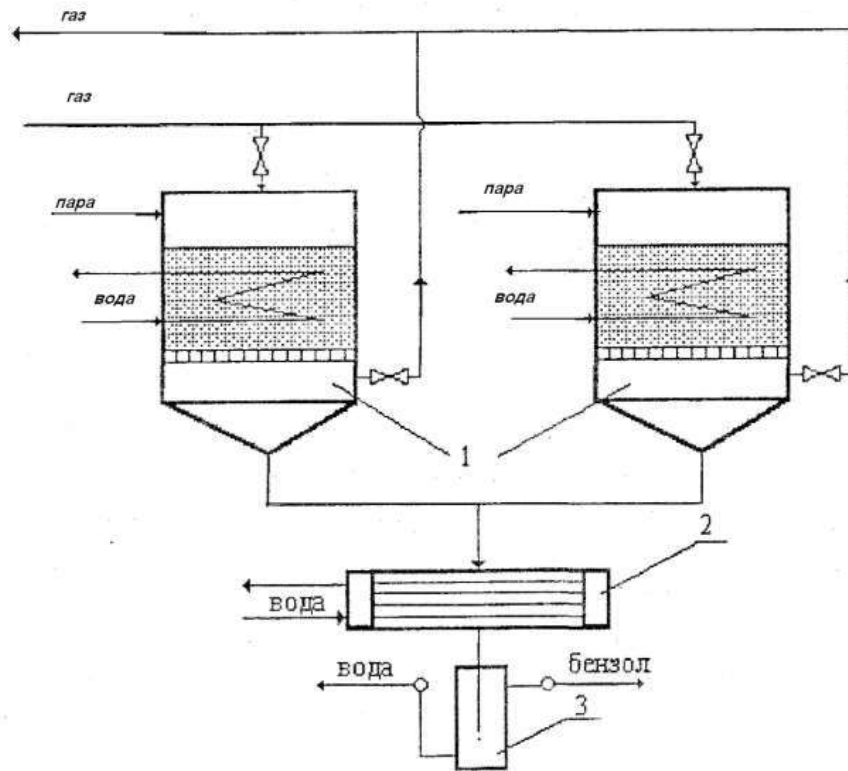
Необхідність уловлювання бензольних вуглеводнів з коксового газу обумовлена цінністю окремих компонентів сирого бензолу. Сирий бензол являє собою суміш ароматичних сполук, що містить бензол і його гомологи: близько 65 % бензолу, 15 % толуолу, 10 % ксилолів та триметилбензолів, а також ряд домішок: піридинові основи, сірчисті сполуки, феноли, легкі фракції поглинального масла та нафталін. Вихід сирого бензолу з 1 т сухої шихти складає приблизно 0,8-1,2 % і залежить від умов коксування та складу вугільної шихти. Якість сирого бензолу визначається відгоном до $180\text{ }^\circ\text{C}$, який повинен складати не менше 92-93 %. Вище $180\text{ }^\circ\text{C}$ википає суміш поглинального масла і нафталіну – сольвент-нафта.

Після охолодження до $20\text{-}35\text{ }^\circ\text{C}$ коксовий газ містить близько 35 г/м^3 бензольних вуглеводнів, які не конденсуються. Для їх уловлювання застосовують наступні групи методів:

- абсорбційні;
- адсорбційні;
- виморожування при підвищеному тиску.

Адсорбційні методи виділення бензольних вуглеводнів засновані на поглинанні їх при пропусканні коксового газу через шар твердого сорбенту: активованого вугілля, силікагелю та ін. Поглинені бензольні вуглеводні відділяються шляхом продувки перегрітою водяною парою. Завдяки тонкопороватій структурі тверді сорбенти характеризуються значною внутрішньою поверхнею, на якій відбувається сорбція молекул бензольних вуглеводнів під дією неврівноважених сил тяжіння атомів в її активних точках. При цьому об'єм тонких пор заповнюється рідиною, що утворюється внаслідок конденсації пари. Підвищення тиску газу спричиняє зростання розміру та кількості пор, у яких протікає капілярна конденсація. Таким чином, поглинальна здатність активованого вугілля значно перевищує поглинальну здатність рідких поглиначів.

Схема уловлювання бензольних вуглеводнів активованим вугіллям включає два або більше працюючих поперемінно адсорберів. В першому адсорбері здійснюється поглинання бензольних вуглеводнів із газу, тоді як у другому виконується десорбція (відгін) поглинених компонентів шляхом продувки водяною парою. Пари бензолу і води направляються у конденсатор, де їхня суміш, що утворилася після конденсації, розділяється у сепараторі шляхом відстоювання. Після завершення відгону бензолу активоване вугілля просушують гарячим повітрям, після чого охолоджують водою через змійовики, що розташовані в шарі вугілля. Змійовики також необхідні для відведення тепла, яке виділяється при адсорбції бензолу із газу активованим вугіллям. Підготовлений до роботи другий адсорбер переключають на поглинання бензолу, а перший – на продування парою. Після завершення процесу цикл повторюється. За даною схемою витрати пари на відгін 1 кг бензолу становлять від 3 до 4,5 кг.



1 – адсорбери; 2 – холодильник-конденсатор; 3 – сепаратор

Рис. 1.1. Схема уловлювання бензолу активованим вугіллям

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [1]

Адсорбційний метод уловлювання бензольних вуглеводнів характеризується простотою апаратурного оформлення та високим ступенем вилучення. Проте істотним недоліком цієї схеми є закупорка пор адсорбенту смолянистими речовинами, що призводить до швидкого зниження його поглинальної здатності. Хоча регенерація активованого вугілля дозволяє відновити його поглинальну здатність, термін подальшої роботи скорочується. Для ефективного застосування адсорбентів необхідна глибока попередня очистка коксового газу від сірчистих сполук та смолянистих речовин. Оскільки використання активованого вугілля забезпечує практично повне вилучення бензольних вуглеводнів, цей метод доцільно застосовувати для лабораторного контролю.

Найбільшого поширення отримали абсорбційні методи уловлювання бензольних вуглеводнів, які полягають у промивці коксового газу

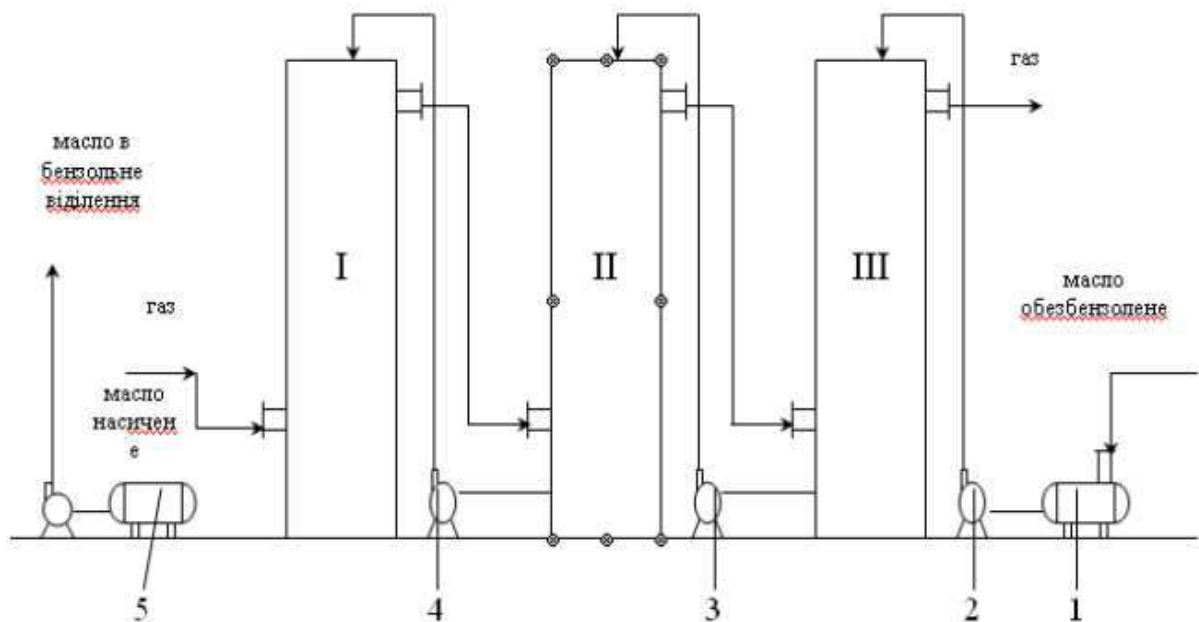
кам'яновугільним або соляровим маслом. При цьому поглинальні масла повинні володіти наступними властивостями:

- велика поглинальна здатність по відношенню до бензолу та його гомологів при 25-30 °С та відділення їх при нагріванні;
- достатньо висока температура початку кипіння, щоб під час відгону сирого бензолу випаровувалася мінімальна кількість поглинача;
- висока фізико-хімічна стійкість, стабільність абсорбційних властивостей протягом тривалого використання;
- оптимальна в'язкість, що забезпечує достатню товщину плівки на поверхні насадки та сприяє турбулентному режиму її руху;
- низька схильність до утворення емульсій із водою та здатність легко відділятися від неї при відстоюванні;
- економічність у використанні та доступність.

В якості поглинача застосовують переважно кам'яновугільне масло, яке характеризується більшою поглинальною здатністю в порівнянні з соляровим, а також не схильне до утворення стійких емульсій з водою. Солярове масло практично не змінює своїх властивостей в процесі експлуатації, але при цьому відбувається полімеризація ненасичених сполук, які містяться в коксовому газі. Утворені полімери не розчиняються в маслі, а виділяються у вигляді шламів.

Уловлювання бензольних вуглеводнів поглинальним маслом здійснюється в скруберах, включених послідовно із дотриманням принципу протитечії газу та масла. Бензольний скрубер являє собою вертикальний циліндричний апарат (діаметр – 4-6 м, висота – 34-35 м) заповнений насадкою. При уловлюванні бензольних вуглеводнів під нормальним тиском поширення отримали два типи насадок: дерев'яна хордова та металева спіральна. При цьому скрубери з металевою насадкою мають порівняно більшу питому поверхню. Бензольні скрубери обладнані штуцерами для входу і виходу масла та газу, у верхню кришку вмонтована продувна свіча для пропарювання скрубера та очищення насадки від різних відкладень.

До бензольних скруберів пред'являються наступні вимоги: поверхня контакту масла та газу повинна бути максимальною, розміри апарату, витрати матеріалів на його виготовлення та енергії на подолання опору газу та перекачування масла – мінімальними. Розміри скруберів та поверхня насадки визначаються кількістю газу.



1 – проміжний збірник обезбензоленого масла; 2, 3, 4 – насоси; 5 – збірник масла.

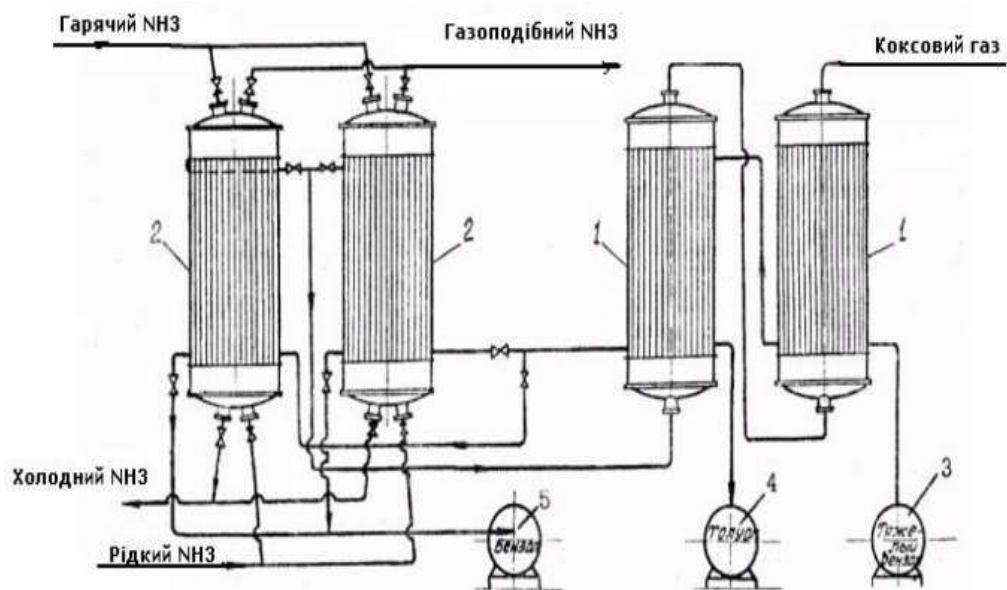
Рис. 1.2. Схема уловлювання бензольних вуглеводнів в скруберах

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [1]

За типовою схемою скрубєрного відділення Гипрококса на лінії газового потоку встановлюється черга трьох скрубєрів, через які послідовно проходить попередньо очищений від смоли та охолоджений до 25-30 °С коксовий газ. Знебензолене поглинальне масло, охолоджене до 25-30 °С, з проміжного збірника знебензоленого масла 1 подається насосом 2 вгору скрубєра III, стікає в нижню частину скрубєра, звідки насосом 3 подається вгору скрубєра II, насосом 4 подається на скрубєр I. При контактї з коксовим газом масло вловлює

бензольні вуглеводні. Очищений газ прямує по газопроводу в цех сіркоочистки, а насичене бензольними вуглеводнями поглинальне масло збирається в нижній частині скрубера I та поступає в збірник масла 5, звідки подається насосом 6 на десорбцію в бензольно-дистиляційне відділення. Верхня секція насаду скрубера не зрошується, щоб запобігти віднесення дрібних крапель масла потоком газу, що дозволяє таким чином осушувати газ.

Метод виморожування заснований на охолодженні коксового газу до температур, при яких відбувається його пересичення парами бензольних вуглеводнів. При температурі мінус 20 °С починається конденсація парів бензолу, а для виділення 90 % бензолу потрібно охолодити газ до температури мінус 55-60 °С. З економічної точки зору доцільним є виморожування бензольних вуглеводнів при температурі мінус 40-45 °С і тиску 8-12 атм.



1, 1' газові теплообмінники; 2, 2'-аміачні холодильники для газу, 3, 4, 5- збірники конденсату

Рис. 1.3. Схема виморожування бензольних вуглеводнів під тиском

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [1]

Схема установки виморожування бензольних вуглеводнів зображена на рис. 1.3. Коксовий газ, охолоджений до 25-30 °С та очищений від сірководню,

аміаку, нафталіну і ціаністого водню, проходить послідовно через міжтрубний простір теплообмінників 1 і 1'. Він охолоджується при контакті зі зворотним коксовим газом, що надходить до аміачних холодильників 2 і 2' при температурі мінус 45 °С в трубний простір теплообмінників. При 0-5 °С в теплообміннику 1 відбувається конденсація водяної пари, нафталіну і важкого бензолу. У теплообміннику 1' газ охолоджується до мінус 20 °С, внаслідок чого відбувається конденсація толуолу. З теплообмінників 1 і 1' конденсат стікає в збірники 3 і 4 відповідно. Остаточне охолодження газу до мінус 45 °С здійснюється в міжтрубному просторі холодильників 2 і 2' за допомогою рідкого аміаку. Аміак, що надходить з аміачної холодильної машини, подається в нижню камеру холодильника 2, де випаровується під розрідженням 0,5 атм. при температурі мінус 50 °С. Утворені пари проходять по трубках холодильника і повертаються в холодильну машину. На зовнішній поверхні труб відбувається заморожування бензолу, для видалення якого коксовий газ направляють в холодильник 2'. Холодильник 2 розморожують теплим аміаком, який повертається в холодильну машину. Кожні 4-6 годин роботи установки здійснюється перемикання потоків газу і аміаку.

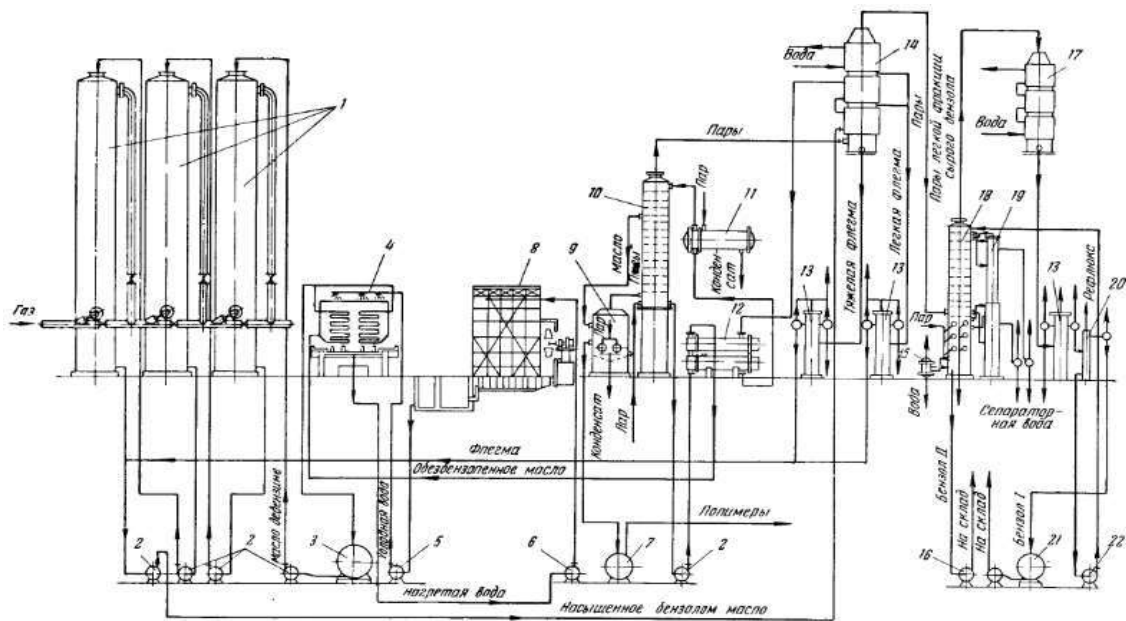
Незважаючи на високий ступінь вилучення бензольних вуглеводнів (95-99 %), дана схема не одержала широкого застосування на коксохімічних заводах. Недоліком методу виморожування є значні витрати електроенергії на стиснення та охолодження газу - близько 380 кВт·год. на 1 т сирого бензолу.

1.3. Десорбція бензольних вуглеводнів з поглинального масла

Для отримання сирого бензолу поглинальне масло, насичене бензольними вуглеводнями, подається в дистиляційне відділення. Десорбція поглинених компонентів здійснюється шляхом їх відгону за допомогою гострої пари. Витрата пари є основним фактором, що обумовлює техніко-економічну ефективність процесу десорбції бензольних вуглеводнів і залежить від наступних факторів:

- вміст бензольних вуглеводнів у насиченому та знебензоленому маслі;
- температура масла та пари;
- тиск у колоні;
- склад і властивості поглинального масла та сирого бензолу, які обумовлюють їх середню молекулярну масу та пружність парів при заданих умовах процесу;
- кількість тарілок у колоні.

Підвищення температури поглинального масла та кількості тарілок у колоні сприяє скороченню витрат пари в колоні. Для підігріву масла на коксохімічних заводах застосовують трубчасті печі.



1 – скрубери; 2, 5, 6, 16, 22 – насоси для масла, холодної та гарячої води, бензолу II та рефлюксу; 3, 7, 21 – збірники для масла, полімерів і бензолу; 4 – зрошувальний холодильник; 8 – градирня; 9 – регенератор; 10, 18 – дистиляційна і роздільна колони; 11 – підігрівач; 12 – теплообмінники; 13, 19 – сепаратори; 14 – дефлегматор; 15 – холодильник; 17 – конденсатор; 20 – бачок для рефлюксу

Рис. 1.4. Схема отримання сирого бензолу при роботі на кам'яновугільному маслі з паровим нагрівом

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [2]

Схема отримання сирого бензолу при роботі на кам'яновугільному маслі з паровим нагрівом зображена на рис. 1.4. Поглинальне масло, насичене бензольними вуглеводнями, після скрубєрів 1 подається відцентровим насосом 2 на десорбцію. При проходженні через дефлегматор 14 масло нагрівається парами з колони 10, після чого проходить теплообмінник 12, де підігрівається стікаючим з колони 10 знебензоленим маслом. У паровому підігрівачі 11 відбувається нагрів масла до 130-135 °С, звідки воно надходить до живильної тарілки дистиляційної колони 10. У дистиляційній колоні з поглинального масла за допомогою гострої пари відганяються поглинені бензольні вуглеводні, при цьому випаровується деяка частина масла. Знебензолене масло відкачується насосом 2 в трубчастий теплообмінник 12, де віддає частину тепла насиченому маслу, що надходить у колону. Подальше охолодження знебензоленого масла здійснюється у зрошувальному холодильнику 4, після чого воно надходить у збірник 3. Охоложене масло знов подають на уловлювання бензольних вуглеводнів.

Пари бензольних вуглеводнів, води та поглинального масла надходять з верхньої тарілки колони 10 у міжтрубний простір дефлегматора 14, в нижніх секціях якого пари охолоджуються насиченим маслом, а в верхній секції – холодною технічною водою. Важка та легка флегми з дефлегматора 14 надходять у відповідні сепаратори, після чого флегму з обох сепараторів додають до насиченого масла. Воду після додаткового відстоювання відводять у каналізацію фенольних вод.

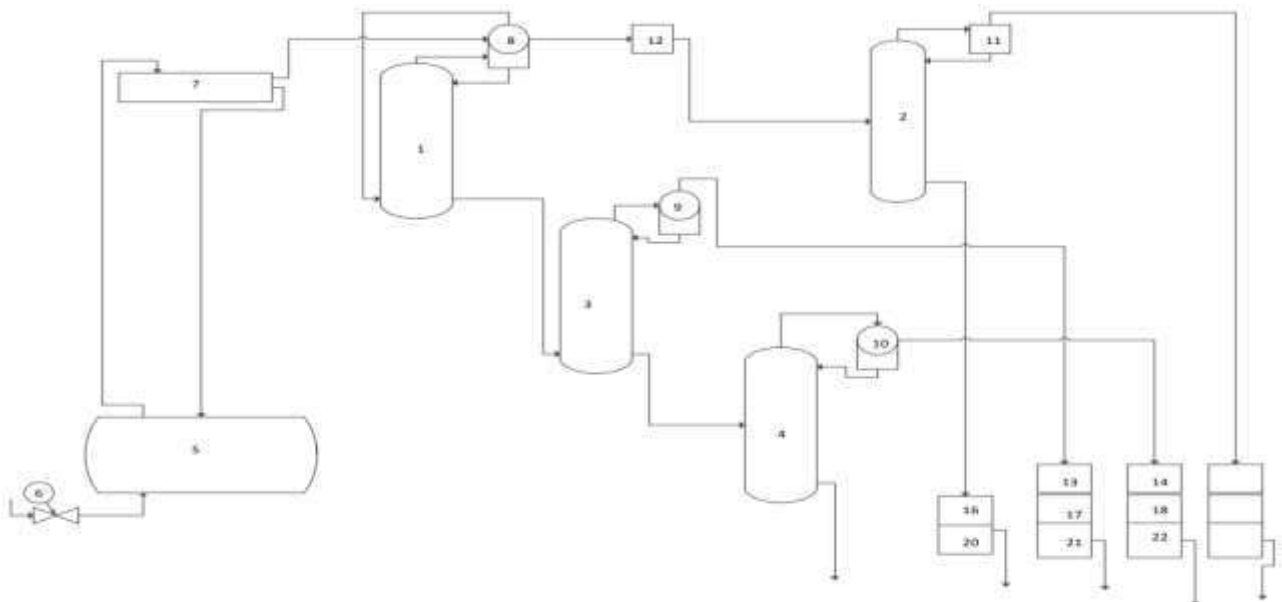
З дефлегматора 14 пари сирого бензолу (та несконденсовані пари води) надходять у роздільну колону 18, де розділяються на легку та важку фракції: бензол I і бензол II відповідно. З нижньої тарілки верхньої частини колони бензольні вуглеводні та вода стікають в сепаратор 19. Після відділення від води бензольні вуглеводні повертаються на верхню тарілку нижньої частини колони, де за допомогою пари з важкої фракції сирого бензолу відганяються більш легкі фракції. Важка фракція сирого бензолу надходить через холодильник 15 в ємність, звідки перекачується насосом 17 на склад. Пари легкої фракції разом з

частиною парів води відводяться в конденсатор 17, звідки конденсат стікає в сепаратор. Після відділення від води легка фракція сирого бензолу з сепаратора надходить в бачок 20 і далі в збірник 21.

1.4. Попередня ректифікація сирого бензолу

При попередній ректифікації сирого бензолу отримують головну (сірковуглецеву) фракцію та фракцію БТ (бензол-толуол). При цьому зазвичай отримують суміш важкого бензолу та ксилольної фракції.

Схема попередньої ректифікації сирого бензолу зображена на рис. 1.5.



1,2,3,4 – колони; 5 – сховище; 6 - насос; 7 – збірник; 8,9,10 – дефлегматори;
11,12,13,14,15 – конденсатори; 16,17,18,19 – холодильники; 20,21,22,23 –
сепаратори

Рис. 1.5. Схема попередньої ректифікації сирого бензолу

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [3]

Зі сховища 5 сирій бензол подається насосом 6 у напірний бак 7, звідки подається в нижню частину дефлегматора 8, у якому підігрівається до 50-60 °С за рахунок тепла пари. Підігрітий сирій бензол надходить на середню частину

бензольної колони 1, де за допомогою глухої пари здійснюється відгін бензольної та головної (сірковуглецевої) фракції. Суміш їх парів повертається у дефлегматор 8, нижня частина якого охолоджується сирим бензолом, а верхня – технічною водою. Утворена флегма надходить на зрошення, а пара, що не сконденсувалася, потрапляє у конденсатор 12, з якого суміш бензольної та сірковуглецевої фракцій надходить на середню тарілку сірковуглецевої колони. Утворена в колоні 2 пара проходить конденсатор 11, 15, холодильник 19 і сепаратор 23, де відбувається відділення зайвої кількості води. Флегма з конденсатору 11 йде на зрошення колони. Колона 2 обігривається глухою парою. Залишок колони 2 – бензольна фракція, яка проходить у рідкому вигляді холодильник 16, сепаратор 20 і прямує на сховище.

Кубовий залишок з колони 1 надходить самопливом на живильну тарілку толуольної колони 3, у якій за рахунок тепла глухої та гострої пари виділяються пари толуольної фракції. Остання проходить дефлегматор 9, конденсатор 13, холодильник 17 і сепаратор 21.

Кубовий залишок з колони 3 самопливом надходить до живильної тарілки ксилольної колони 4, де при нагріві глухою та гострою парою відбувається виділення ксилольної фракції та важкого бензолу, внаслідок чого з нижньої частини колони 4 відходить сольвент-нафта. При уловлюванні бензольних вуглеводнів кам'яновугільним маслом із сольвент-нафти виділяють нафталін і легкі погони масла, а залишок передається у кам'яновугільну смолу. Передавати сольвент-нафту у смолу при роботі на соляровому маслі не можна: після виділення нафталіну залишок використовують в якості пального.

Сірковуглецева фракція сирого бензолу переробляється окремо. Домішки сірковуглецю негативно впливають на якість ароматичних вуглеводнів, тому його витяг повинен бути якомога повнішим. Для цього необхідне інтенсивне зрошення колони. При вмісті у залишку сірковуглецю не більше 0,005 % та бензолу в головній фракції не більше 5 % можна розрахувати мінімальне флегмове число за формулою:

$$R_{min} = \frac{1}{E - 1} \left(\frac{X'_D}{X'_F} - E \frac{X''_D}{X''_F} \right) \quad (1.1)$$

де E – відношення тиску насичених парів компонентів; X'_D , X'_F – зміст легкокиплячого компонента в дистилаті та у живленні; X''_D , X''_F – зміст високиплячого компонента в дистилаті та у живленні.

Практично флегмове число повинне становити 12-13, для повного вилучення сірковуглецю з бензольних вуглеводнів – 14-15. Для отримання такого числа необхідна ступінь конденсації пари в дефлегматорі 93-94 %. Застосування великих флегмових чисел вимагає повної конденсації парів та зрошення колони рефлюксом.

Вихід та склад окремих фракцій сирого бензолу залежить від якості вихідної сировини та умов ректифікації і може коливатися в широких межах. Втрати при попередній ректифікації становлять 1-1,5 %.

Таблиця 1.1

Якісний склад фракцій попередньої ректифікації

Показник	Фракція					
	Сірковуглецева	Бензольна	Толуольна	Ксилольна	Важкий бензол	Сольфент-нафта
Вихід, %	4-10	50-65	15-20	4-8	3-5	5-15
Ненасичені	15-25	2-3	2-4	15-25	35-55	-
Сірковуглець	10-25	0,05-0,15	-	-	-	-
Бензол	50-70	70-85	20-35	2-4	-	-
Толуол	0-3	10-20	50-60	20-35	15-30	-
Ксилоли	-	1-3	16-20	35-45	15-30	-
Триметилбензол	-	-	2-5	15-20	25-35	-

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [3]

1.5. Склад важкого бензолу БС-II

Важкий бензол отримують шляхом ректифікації бензолу II (БС-II). Його використовують в якості сировини для виробництва інден-кумаронових смол. Основними компонентами цієї фракції є стирол, інден, кумарон, нафталін, сольвент-нафта. Важкий бензол повинен задовольняти наступним вимогам [4]:

- температура початку кипіння, °С: не більше 140;
- кількість відгону до температури 150°С, %: не більше 15;
- кількість відгону до температури 200°С, %: не менш 90;
- вміст смолоутворюючих речовин, % мас.: не менше 40;
- кількість води, %: відсутня

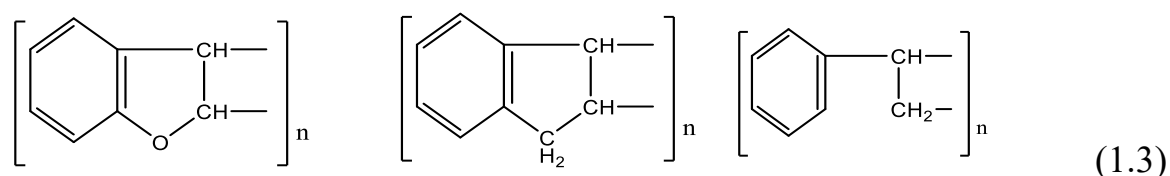
Склад і характеристика бензолу II:

- Густина при 20°С, г/см³: 0,955-0,970;
- Температура початку кипіння, °С: 115-125;
- Відгін до 180°С, %: 38-43;
- Вміст, % (за масою):
 - легкокиплячих домішок та насичених вуглеводнів: 0,3-0,35;
 - бензолу: 10-14;
 - тіофену: 0,3-0,35;
 - толуолу: 8-10;
 - етилбензолу і ксилолів: 15-20;
 - стиролу: 5-6;
 - метилстиролів: 0,5-1;
 - триметилбензолів, етилтолуолів: 9-4;
 - індену: 15-20;
 - нафталіну: 15-20;
 - інших: 10-20;
- Вихід від сирого бензолу, % (за масою): 15-18 [5].

При отриманні двох фракцій сирого бензолу в бензольному відділенні значна частина смолоутворюючих речовин через низьку якість бензолу II

втрачається при переробці. Нафталін та легкі погони масла, що містяться в ньому, ускладнюють подальшу переробку. Доцільно отримувати в бензольному відділенні багатий смолоутворюючими речовинами важкий бензол, мінаючи стадію переробки бензолу II.

До числа найбільш цінних компонентів важкого бензолу відносяться ненасичені смолоутворюючі сполуки ароматичного ряду: стирол, інден та кумарон, які при полімеризації утворюють олігомери зі середньої молекулярною масою від 500 до 1200, з кількістю фрагментів (n) у молекулі 8-12:



Суміш полімерів, яку отримують при цьому називається інден-кумароновою смолою (ІКС).

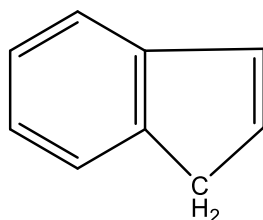
У порівнянні зі полімерами, які отримують з ненасичених сполук аліфатичного ряду, інден-кумаронові смоли, завдяки наявності у молекулах мономерів ароматичних кілець, мають більшу термостійкість та механічну міцність, а також володіють кращою адгезійною здатністю по відношенню до металів та неорганічних матеріалів. При цьому вони відносно дешеві.

В залежності від якості сировини та умов полімеризації отримують інден-кумаронові смоли різних марок від світло-жовтих, майже безкольорових, до чорних. Температура розм'якшення інден-кумаронових смол по маркам збільшується від 60 до 140 °С. [Сабинова, Т.М. Основы технологии улавливания и переработки химических продуктов коксования / Т.М. Сабинова. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2018. – 150 с.].

1.6. Сировина для отримання інден-кумаронових смол

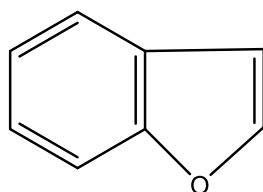
Сировиною для виробництва інден-кумаронових смол є деякі ненасичені компоненти сирого бензолу та кам'яновугільної смоли, які отримали назву смолоутворюючих. Першими серед них були виділені інден та кумарон, тому за смолами утвердилася назва інден-кумаронів. Разом з інденом та кумароном в утворенні смол приймають участь їх гомологи, а також стирол та його гомологи. Смоли зі значною кількістю стиrolу називають стирольно-інденовими.

Інден



являє собою безбарвну рідину з температурою кипіння 182,4 °С, температурою плавлення 2,6°С, густиною 0,991 г/см³. Нерозчинний у воді, добре розчиняється у спирті, етері, хлороформі та ароматичних вуглеводнях. Легко полімеризується.

Кумарон (бензофуран) –



безбарвна рідина зі специфічним запахом, має температуру кипіння 170,9°С, температуру плавлення 28,5 °С, густину 1,091 г/см³. Нерозчинний у воді, розчиняється звичайних органічних розчинниках.

Стирол C₆H₅CH=CH₂ - безкольорова рідина с температурою кипіння 145,2 °С, густина – 0,991 г/см³, не розчинний у воді, добре розчинний у спирті, етері, ароматичних вуглеводнях.

Монометильні гомологи індена та кумарона киплять відповідно в інтервалах 190-198 та 198-208 °С, а диметильні гомологи – при температурах 215-222 та 220-230 °С. Метилстироли мають температуру кипіння 161-177 °С.

Сирий бензол є основною сировиною для виробництва інден-кумаронових смол. Найбільшим вмістом ненасичених вуглеводнів характеризується важкий бензол, що википає в інтервалі температур 150-200 °С. Концентрація смолоутворюючих компонентів у цій фракції зазвичай складає 50-70 %. В даний час компоненти головної, бензольної, толуольної та проміжних фракцій майже не використовуються для виробництва інден-кумаронових смол через низьку концентрацію ненасичених вуглеводнів.

В окремих випадках у виробництві смол застосовують так звану ксилольно-важку фракцію, загальний вміст смолоутворюючих компонентів у якій складає 35-40 %. Це дозволяє безпосередньо використовувати дану фракцію для виробництва інден-кумаронових смол, в той час як важкий бензол із вмістом ненасичених вуглеводнів 50-70 % перед полімеризацією потребує попереднього розведення сольвентом. Отримані з ксилольно-важкої фракції інден-кумаронові смоли відповідають вимогам усіх основних споживачів [6].

Сирий бензол та кам'яновугільна смола у процесі коксування кам'яного вугілля утворюються в наслідок хімічних реакцій, які проходять при розкладанні вугільної маси. Склад продуктів залежить від температури коксування. Продукти первинного розкладу вугілля (до 500 °С) містять відносно мало ароматичних вуглеводнів. Серед них переважають алкілпохідні. При подальшому нагріванні відбувається ароматизація первинних продуктів. Одночасно зазначається відщеплення від молекул ароматичних сполук бічних ланцюгів. Парогазова суміш, яка виходить з пічної камери, проходить як скрізь шар вугілля, ще не розклався (по осьовій лінії камери), так й скрізь шар розпеченого коксу, а потім уздовж гарячих стінок камери, та зазнають вторинний піроліз. Обидва потоки з'єднуються у підсклепінному просторі камери, де перед надходженням у стояк також піддаються дії високих температур, тривалість яких може бути різною в залежності від конструкції коксових печей, властивостей вихідного вугілля та інших чинників. Кінцевий склад продуктів коксування визначається як первинними процесами розкладу, так й впливом вторинних реакцій піролізу [7].

Усі хімічні продукти евакуюються із коксової камери у вигляді коксового газу. У процесі подальшої переробки коксового газу основна кількість смолоутворюючих компонентів переходить у кам'яновугільну смолу та сирий бензол, при цьому більш 73 % смолоутворюючих компонентів концентруються у сирому бензолі. Так як склад та властивості вугільного завантаження (вихід летких, усадка, насипна маса шихти) та умови коксування (температура, період коксування, температура підсводового простору та ін.) різні, склад сирого бензолу, зокрема вміст у ньому ненасичених сполук може змінюватися у широких межах. За даними Коляндра [9, 10] сирий бензол, який отримують при коксуванні вугілля Донецького басейну містить у середньому 7-8,5 % ненасичених сполук. Їх розподіл (у %) між окремими компонентами приведений у табл. 1.4.

Ненасичені сполуки, особливо висококиплячі, володіють порівняльно невеликою термічною стійкістю та легко руйнуються при зростанні кінцевої температури коксування.

Таблиця 1.4

Розподіл ненасичених сполук між різними компонентами

Компонент	У сирому бензол до 180 °С.	Від загальної кількості ненасичених сполук
Циклопентадієн	0,6	8,6
Амілени та інші легкокиплячі ненасичені сполуки	0,9	12,8
Стирол	1,0	14,3
Кумарон та інден з гомологами	2,5	35,7
Інші ненасичені сполуки	2,0	28,6
Усього	7,0	100

У першу чергу при підвищенні температури відбувається відщеплення алкільних груп від ядра молекули. Спеціальні дослідження [5] показали, що у

коковому газі, який виділяється між пластичними шарами («на холодну сторону»), вміст, наприклад, метилінденів набагато більше, ніж у газі, який проходить скрізь шар розпеченого коксу до нагрітої стінки камери («на гарячу сторону») [7, 9].

Відповідно до цього до певного моменту при підвищенні температури відбувається відносне збільшення у коковому газі вмісту індену, який володіє максимальною термічною стійкістю. Але вже при 700 °С збільшується піролітичний розклад і самого індену. Головним продуктом піролізу індену є хризен. У цілому при підвищенні температури коксування ресурси смолоутворюючих компонентів у сирому бензолі зменшуються. У таблиці 1.5 приведений вплив температури коксування на ресурси смолоутворюючих компонентів сирого бензолу при кінцевої температурі коксування [7].

Таблиця 1.5

Вплив температури коксування на ресурси смолоутворюючих компонентів сирого бензолу за кінцевої температурі коксування.

Показник	Кінцева температура коксування, °С	
	950	1050
Вміст ненасичених сполук у сирому бензолі, %	9,6	7,8
Вихід фракції, які кипить вище 140 °С, % від сирого бензолу	9,6	6,5
Вміст ненасичених сполук у фракції, які кипить вище 140 °С, %	55	50
Ресурси смолоутворюючих сполук у фракції, які кипить вище 140 °С, % від сирого бензолу	5,3	3,3
Вихід смолоутворюючих компонентів, % до суми усіх ненасичених сполук	55,2	42,3

Аналогічний вплив чинить й скорочення періоду коксування. Так при періоді коксування, який дорівнює 14,8, 14,2 та 13,8 годин, вміст індену у сирому бензолі складає відповідно 2,8, 2,0 та 1,6 %.

Уловлювання бензольних вуглеводнів з коксового газу відбувається з використанням поглинального масла. Одночасно з ароматичними вуглеводнями масло абсорбує з газу різні насичені та ненасичені вуглеводні, а також кисне-, азот- та сірковмісні сполуки. Усі ці компоненти під час наступної відгонки бензольних вуглеводнів із масла також десорбуються та переходять у сирий бензол. Частина ненасичених сполук внаслідок періодичного нагрівання поглинального масла полімеризуються або взаємодіють з гетероциклічними сполуками, а продукти, що утворилися у процесі регенерації поглинального масла виділяються у вигляді так званих полімерів регенерації (полімери бензольного відділення).

Менша частина смолоутворюючих сполук розчиняється у кам'яновугільної смоли при її конденсації із коксового газу, та в подальшому концентруються у легких фракціях при дистиляції смоли.

На відміну від сирого бензолу у фракціях кам'яновугільної смоли крім індену та кумарону у значних кількостях містяться також їх метильні гомологи. Кількість метилпохідних в окремих фракціях смоли може доходити до 25 % від загальної кількості ненасичених сполук. Відповідно до температур кипіння монометилпохідні індену та кумарону концентруються у фракціях 190-210 °С, диметилпохідні – у фракціях 210-230 °С.

Виробництво інден-кумаронових смол відбувається головним чином з ненасичених сполук сирого бензолу. У таблиці 1.7 приведено розподіл ненасичених сполук по фракціям сирого бензолу [6, 7].

Таблиця 1.7

Розподіл ненасичених сполук за фракціями сирого бензолу

Фракція	Межа кипіння, °С	Вихід, %	Вміст ненасичених сполук, %		
			у фракції	до бензолу	до ненасичених
Головна	До 79	4,0	40	1,6	20,3
Бензольна	79-80,5	64,5	2,5	1,61	20,4

Продовження табл. 1.7

Бензол-толуольна	80,5-109,5	2,5	4,5	0,1	1,4
Толуольна	109,5-111	13,0	2,0	0,26	3,3
Толуол-ксилольна	111-135	3,0	6,5	0,19	2,6
Ксилольна	135-145	5,5	16,5	0,91	11,5
Важкий бензол	145-190	5,5	58	3,19	40,5
Залишок та втрати	Вище 190	2,0	-	-	-
Усього	-	100	-	7,86	100

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [6, 7]

У головній фракції міститься значна кількість циклопентадієну, з якого у процесі термічної або каталітичної полімеризації або кополімеризації з іншими ненасиченими сполуками можуть бути отримані цінні смоли. Однак умови проведення технологічного процесу в даному випадку відрізняються від умов, які, необхідні для отримання інден-кумаронових смол. Тому ненасичені сполуки головної, бензольної фракцій не використовуються для виробництва смол. Ненасичені сполуки з фракції БТК не можуть бути вилучені через їх низьку концентрацію.

Для виробництва інден-кумаронових смол інден і кумарон у чистому вигляді не виділяють. Зазвичай сировиною є багаті ними фракції, які отримують ректифікацією сирого бензолу. Високоякісні кумаронові смоли виробляються із фракції, яка кипить у межах 165-185 °С. Склад окремих фракцій приведений у таблиці 1.8 [7].

Склад фракцій важкого бензолу (БС-II)

Межі кипіння фракції, °С	Основні компоненти
До 168	Циклопентадієн, стирол
168-185	Кумарон
175-182	Інден
185-200	Метилкумарони
200-210	Метиліндени
215-225	Диметилкумарон

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [7]

Крім того, у фракціях присутні у великих кількостях сполуки кислого характеру, особливо фенолів, а також гетероциклічних основ ряду піридину, хіноліну, карбозолу та їх гомологів. Ці домішки видаляють методом лужної та кислотної очистки. Фракція, яку переробляють у полімери, не повинна містити низькокиплячих сполук, особливо циклопентадієн, а також висококиплячі гомологи. Як ті, так й інші сприяють утворенню забарвлених у темні (до чорних) кольори полімерів. Вони відрізняються від полііндену та полікумарону меншою розчинністю, та знижують якість інден-кумаронових смол. Тому необхідно видаляти ці домішки якомога ретельніше, що у першу чергу відноситься до циклопентадієну. Останній, незважаючи на низьку температуру кипіння, зустрічається у всіх фракціях, тому що він утворює димер, який кипить при більш високій температурі, ніж циклопентадієн, та у процесі дистиляції деполімеризується.

Очистити цільову фракцію методом дистиляції від зазначених домішок неможливо. Тому необхідно вдаватися до спеціальних методів рафінації. Фракцію перш за все промивають лугом, вилучають феноли та інші домішки кислого характеру. Потім екстракцією розведеною сірчаною кислотою вилучають органічні основи. З кислотним очищенням об'єднують осушення

фракції та попередню полімеризацію, яку здійснюють за рахунок обробки фракції більш концентрованою кислотою (63 %). За рахунок попередньої полімеризації циклопентадієн перетворюється у нерозчинний димер, який видаляють фільтруванням або декантацією. Попередня полімеризація повинна проходити при чіткому дотриманні температури, концентрації кислоти (60-65 %) та її дозуванні (0,1-0,5 від фракції), в іншому випадку відбувається полімеризація індена та кумарона. Тому попередню полімеризацію проводять як самостійну операцію.

Іншим методом рафінування інден-кумаронової фракції є її хлорування. Циклопентадієн, стирол, сполуки сірки перетворюються при цьому у висококиплячі хлоропохідні, тоді як інден та кумарон з хлором не реагують. Іноді очищену за допомогою кислоти фракцію піддають повторної перегонки з присадкою сполук, які мають слабколужні властивості, наприклад, натрій карбонат, оксид свинця та ін. При полімеризації фракцій, які очищені одним із приведених методів, отримують світлі та високоякісні смоли.

Новітні способи очищення основані на збагаченні сирого важкого бензолу або самих інден-кумароновоїх фракцій. Збагачення проводять або методом екстракції селективними розчинниками, наприклад, етиленгліколем, пропиленгліколем та вищими гліколями, або методом азеотропної перегонки з пропиленгліколем. В наслідок першої операції вміст індену та кумарону збільшується у порівнянні зі складом вихідної сировини на 45-85 %. По другому способу важкий бензол збагачується з 20 до 60 % [10].

1.7. Висновки до аналітичної частини

Склад коксового газу та його вихід залежать від складу вугільної шихти, що коксується, температури і тривалості коксування, конструкції коксових печей. Прямий коксовий газ містить від 30 до 40 г/м³ бензольних вуглеводнів, які є джерелом цінних сполук.

Основними методами уловлювання бензольних вуглеводнів є адсорбційний, абсорбційний та виморожування. Серед них найбільш поширеним у промисловості є абсорбційний метод з використанням кам'яновугільного масла, що володіє порівняно високою поглинальною здатністю.

Уловлювання бензольних вуглеводнів здійснюється у скруберах, при протитечії охолодженого газу та поглинального масла. Ефективність роботи бензольного скрубера визначається поверхнею контакту газу і поглинача, тривалістю контакту та умовами масообміну.

Вилучення бензольних вуглеводнів з кам'яновугільного масла здійснюється відгоном гострою парою. Зниженню витрат пари сприяє підігрів поглинача.

Вміст смолоутворюючих компонентів у важкому бензолі складає від 50 до 70 %. Найбільш цінними компонентами даної фракції є кумарон, інден та стирол. Ці сполуки та їх гомологи використовуються для отримання інден-кумаронових смол. Джерелом смолоутворюючих сполук також може бути ксилольно-важка фракція сирого бензолу.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

2.1. Загальні закономірності реакції полімеризації

Полімеризацією називається процес отримання високомолекулярних сполук (полімерів) шляхом приєднання низькомолекулярних сполук (мономерів) до активного центру. При полімеризації елементарний склад мономерів не змінюється. Здатність низькомолекулярних сполук до полімеризації обумовлена наявністю кратних зв'язків, за місцем розриву яких відбувається сполучення мономерів у полімери, або циклічних фрагментів.

Кількість реакційноздатних функціональних груп мономеру визначає його функціональність. Мономер, що має у своєму складі дві реакційноздатні групи, називається біфункціональним, три – відповідно трифункціональним і т.д. Біфункціональні мономери утворюють лінійні полімери, тоді як мономери з більш високою функціональністю можуть утворювати розгалужені, «тривимірні» сполуки. Багатофункціональні мономери не здатні до полімеризації та обривають зростаючий полімерний ланцюг. На функціональність мономерів впливають умови проведення реакції.

Якщо в реакції полімеризації беруть участь мономери одного типу, утворена сполука називається гомополімером. Полімери, утворені з двох або більше типів мономерів називаються кополімерами. Також виділяють блок-кополімери – лінійні кополімери, макромолекули яких складаються з блоків гомополімерів різного складу та будови, які чергуються.

Полімеризація протікає зі зменшенням ентропії ($\Delta S^\circ < 0$) за рахунок втрати ступенів свободи молекулами мономеру. Реакції полімеризації більшості мономерів є екзотермічними ($\Delta H^\circ < 0$). Протікання процесу полімеризації можливе до досягнення певної граничної температури $T_{гр}$, при якій ентальпія полімеризації дорівнює зростанню ентропії процесу.

$$T_{гр} = \Delta H^\circ_{полім} / \Delta S^\circ_{полім} \quad (2.1)$$

Після цього починається зворотний процес деполімеризації – послідовне відщеплення ланок мономеру від ланцюга. При подальшому підвищенні температури формування полімеру пригнічується, оскільки швидкість деполімеризації починає перевищувати швидкість полімеризації.

Основними механізмами полімеризації є ступінчасте та ланцюгове зростання полімеру. При ступінчастій полімеризації мономери послідовно сполучаються у димери, тримери і т.д., з яких в результаті формується ланцюг полімеру. Ланцюгова полімеризація передбачає приєднання мономеру до активного центру на кінці зростаючого ланцюгу. Ступінчаста полімеризація протікає досить повільно, швидке формування полімеру починається після утворення олігомерів. При ланцюговій полімеризації відбувається досить швидке приєднання молекул мономерів, без виділення побічних низькомолекулярних продуктів. Елементний склад утвореного полімеру відповідає складу мономеру.

Процес ланцюгової полімеризації зазвичай включає чотири основні етапи:

- ініціювання (утворення активних центрів полімеризації);
- ріст ланцюгу (приєднання мономерів до активного центру);
- обрив ланцюгу (припинення процесу);
- передача ланцюгу (перехід активного центру на іншу молекулу).

При ланцюговій полімеризації активними центрами можуть бути як вільні радикали, так й іони. В залежності від типу активного центру виділяють відповідно радикальну та іонну полімеризацію. До останньої відносяться процеси катіонної та аніонної полімеризації.

2.2. Радикальна полімеризація

При радикальній полімеризації роль активного центру відіграє вільний радикал – електронейтральна частинка, що має неспарений електрон і виникає в результаті ініціювання. Завдяки наявності неспареного електрону радикал

вступає в реакцію з мономером, в результаті після приєднання утворюється новий вільний радикал.

В даний час метод радикальної полімеризації отримав найбільшого поширення в промисловості завдяки наступним перевагам:

- низька чутливість до середовища та домішок, на відміну від іонної полімеризації;
- вибірковість деяких мономерів (здатність полімеризуватися під дією вільних радикалів).

Радикальна полімеризація є типовою ланцюговою реакцією і, як правило, включає чотири основні стадії: ініціювання, ріст ланцюгу, його обрив та передачу.

2.2.1. Ініціювання радикальної полімеризації

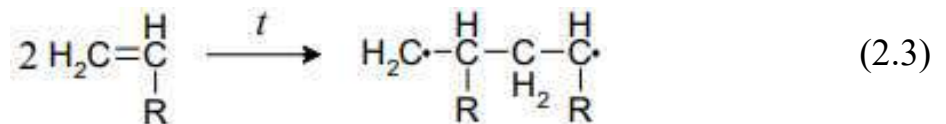
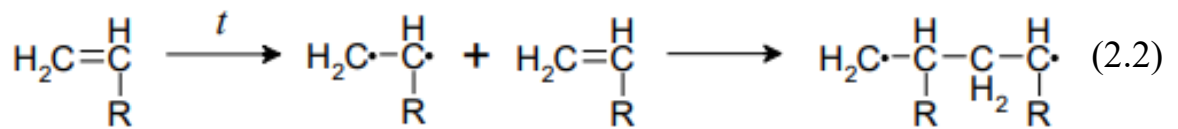
Процес ініціювання полягає в утворенні вільних радикалів, що відіграють роль активного центру для росту ланцюга. Ініціювання досягається завдяки фізичним (термічне, фотохімічне, радіаційне ініціювання) або хімічним (додавання ініціаторів) методам.

У промисловості застосовують переважно термічний метод ініціювання та введення ініціаторів – спеціальних речовин, які в процесі реакції легко розпадаються з утворенням вільних радикалів. Утворений радикал не існує довго і приєднується до мономеру, утворюючи зростаючий ланцюг. У якості ініціаторів використовують органічні перекиси, гідроперекиси, азо- та діазосполуки. Для ініціювання полімеризації у водному середовищі застосовують неорганічні водорозчинні ініціатори – пероксид водню, персульфати та ін. Кількість ініціатора, що вводиться, становить близько 0,1-1% від маси мономеру. Використання ініціаторів дозволяє значно зменшити енергію активації мономеру.

Термічне ініціювання – процес утворення вільних радикалів під дією тепла. Як правило, радикали виникають при термічному розкладанні домішок

без впливу ініціаторів. Швидкість термічної полімеризації сильно залежить від температури процесу. При достатньо високих температурах швидкість утворення вільних радикалів перевищує швидкість утворення ланцюгу, що призводить до зниження ступеня полімеризації. При занадто високих температурах можлива деполімеризація утворених при більш низьких температурах ланцюгів.

Зазвичай термічна полімеризація проводиться блочним методом (у середовищі мономеру).



Недоліками методу термічного ініціювання є низька молекулярна маса утвореного полімеру та низька швидкість процесу, що сильно залежить від температури. Цей метод застосовують переважно у процесах затвердіння полімерів та олігомерів.

Фотохімічне ініціювання – процес утворення вільних радикалів під дією світла. Молекула мономеру, поглинаючи квант світлової енергії, переходить у збуджений стан, після чого відбувається її перетворення на вільний бірадикал (частка з двома неспареними електронами). Останній, реагуючи з неактивованою молекулою мономеру, утворює новий вільний радикал.



Такі сполуки, як стирол, вінілацетат, вінілхлорид, легко полімеризуються на світлі. Ефективність фотоініціювання залежить від будови мономеру, довжини хвилі випромінювання, наявності розчинників та ін. Найсильнішою активуючою дією на реакцію полімеризації характеризується ультрафіолетове випромінювання [11].

Для підвищення чутливості мономеру до світла використовують спеціальні речовини – фотосенсибілізатори, які поглинають випромінювання та передають енергію молекулі мономеру. У якості фотосенсибілізаторів часто застосовують бензофенон $(C_6H_5)_2CO$, полігалогеніди CCl_4 , C_2Cl_6 та ін.

Ініціювання полімеризації можна проводити під дією іонізуючого випромінювання (прискорені електрони, нейтрони, γ -випромінювання, α -, β -частки). Ця дія, як і при фотохімічному ініціюванні, супроводжується переходом молекули мономеру в збуджений стан або іонізацією. Перевагою радіаційного ініціювання є висока чистота утворених полімерів. Реакція може проводитись при низьких та нормальних температурах, але потребує складного обладнання.

2.2.2. Ріст ланцюга

Після утворення активного центру до нього приєднуються молекули мономеру – відбувається зростання ланцюга. При цьому зберігається будова активного центру як вільнорадикальної частки.



Під час приєднання мономеру один електрон подвійного зв'язку утворює пару з електроном активного центру, а другий електрон регенерує активний центр на останньому атомі вуглецю макрорадикалу. Процес протікає досить швидко, з виділенням значної кількості тепла. Енергія активації реакцій росту

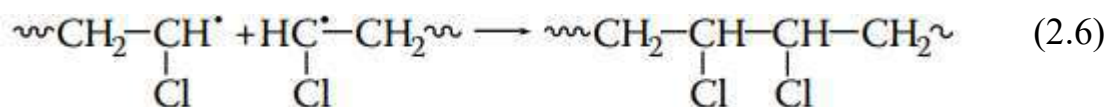
ланцюга становить від 10 до 40 кДж/моль [12]. Чим вище реакційна здатність мономеру, тим вище енергія активації реакції росту ланцюга.

При високій концентрації вільних радикалів у системі утворюється велика кількість макроланцюгів з низькою молекулярною масою. Великі ланцюги формуються при низькій концентрації ініціатора.

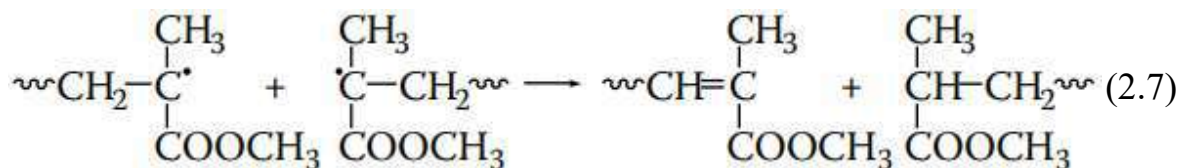
2.2.3. Обрив ланцюга

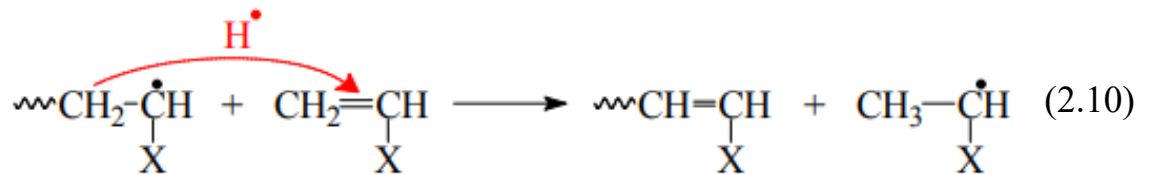
Як правило, зростання полімерного ланцюга припиняється при його обриві або передачі. Обрив ланцюга може відбуватися з наступних причин: зіткнення двох активних кінців ланцюгів, реакція з інгібітором, домішками, ініціатором. При зіткненні двох активних ланцюгів полімерів їх обрив може відбуватися за двома механізмами: рекомбінація або диспропорціонування. Механізм обриву ланцюга залежить від температури полімеризації та типу мономеру.

При рекомбінації відбувається об'єднання двох ланцюгів у одну макромолекулу.

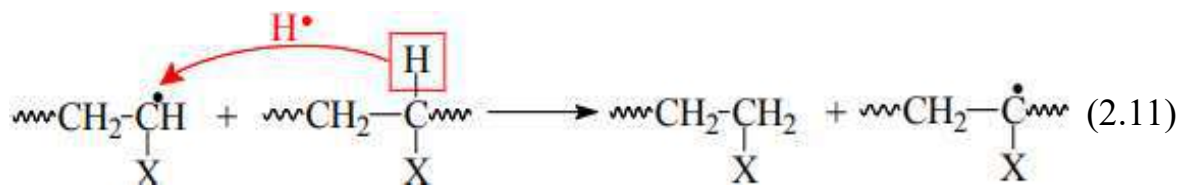


При диспропорціонуванні відбувається перехід атома гідрогену від одного зростаючого ланцюга до іншого, внаслідок чого у першій макромолекулі утворюється подвійний зв'язок, а друга стає насиченою.



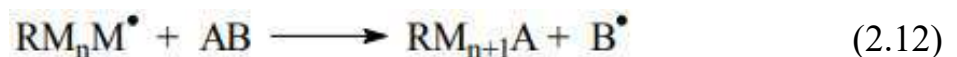


При передачі ланцюга на полімер виникає активний центр на неактивній полімерній молекулі. При цьому припиняється ріст одного макрорадикала та виникає новий зростаючий ланцюг.



Дана реакція може призводити до появи розгалужень, якщо активний центр виникає не на кінці ланцюга.

При протіканні реакції полімеризації в середовищі розчинника можливий процес передачі ланцюга на розчинник. Дану реакцію використовують для регулювання молекулярної маси полімерів.



Здатність розчинника приймати участь у реакції передачі ланцюга характеризується константою передачі C_M :

$$C_S = \frac{k_S}{k_p} \quad (2.13)$$

Зазвичай для зменшення молекулярної маси полімеру використовують передатчики зі значеннями $C_S > 10^{-3}$ – регулятори (н-бутилмеркаптан, тріетиламін, тетрафлорометан, тетрабромметан). Чим більше регулятора вводить у реакційну масу, тим нижчою є молекулярна маса полімеру.

У випадках, коли необхідно запобігти передчасній полімеризації мономеру при його зберіганні або транспортуванні, застосовують інгібітори. У якості інгібіторів використовують хінони, нітросполуки, сірку, кисень, вуглець та ін. Вони реагують зі зростаючим радикалом, утворюючи новий радикал, не здатний ініціювати полімеризацію. Після витрати усього інгібітора реакція полімеризації відновлюється із колишньою швидкістю.

2.3. Іонна полімеризація

Іонна полімеризація, також як і радикальна, являє собою ланцюгову реакцію і включає такі етапи як ініціювання, ріст і обрив ланцюгу. Проте існують суттєві відмінності між двома процесами:

- 1) при іонній полімеризації роль активних центрів відіграють не радикали, а іони, іонні пари або поляризовані молекули;
- 2) для ініціювання іонної полімеризації використовують каталізатори, які, на відміну від ініціаторів, що входять до складу утвореного полімеру, активують мономер і виділяються у незмінному вигляді в кінці реакції;
- 3) іонні процеси є досить чутливими до природи розчинника, яка може впливати на характер активних центрів;
- 4) зазвичай енергія активації для іонної полімеризації є нижчою, ніж для радикальної, тому такі реакції можуть протікати при низьких температурах;
- 5) при іонній полімеризації не відбувається обрив ланцюгу внаслідок зіткнення двох зростаючих ланцюгів через однойменно заряджені активні центри.

В залежності від заряду активного центру розрізняють катіонну та аніонну полімеризацію. При цьому кожен мономер здатний до полімеризації тільки за катіонним або тільки за аніонним механізмом.

2.3.1. Катіонна полімеризація

При катіонній полімеризації кінець зростаючого ланцюга несе позитивний заряд, реакція може бути представлена у наступному вигляді:



Мономерами, що полімеризуються за катіонним механізмом, є:

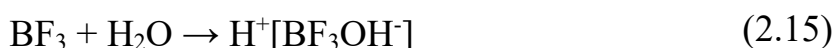
- вінілові та дієнові мономери, які містять електронодонорні замісники при подвійному зв'язку (ізобутилен $(CH_3)_2C=CH_2$, ізопрен $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, α -метилстирол, вінілалкілові етери);
- гетероциклічні сполуки з розкриттям циклу;
- карбонільні сполуки (по зв'язку $C=O$).

Каталізаторами катіонної полімеризації слугують сполуки, які є сильними електроноакцепторами:

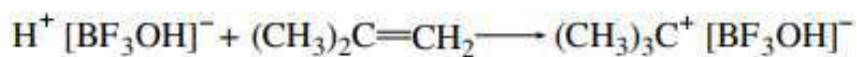
- протонні кислоти (H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 та ін.);
- апротонні кислоти (BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlBr_3$, $FeCl_3$ та ін.).

Ініціювання протонними кислотами полягає у їх іонізації з утворенням протону, який приєднується до мономеру. Молекула мономеру перетворюється на карбокатион, який стає активним центром полімеризації.

При використанні в якості каталізатора апротонних кислот часто необхідним є введення сокаталізатора (вода, галогенопохідні, спирти, протонні кислоти та ін.). Ці речовини утворюють з каталізатором комплексні сполуки, які ініціюють катіонну полімеризацію.



Катіонна частина комплексу, приєднуючись до мономеру, утворює карбокатион, тоді як аніонна частина (противоіон) зазвичай утворює з ним іонну пару.



Також ініціювання катіонної полімеризації можливе при дії іонізуючого випромінювання (γ -випромінювання, прискорені електрони, нейтрони). При цьому в залежності від температури процесу, мономеру і розчинника може відбуватись ініціювання як іонної, так і радикальної полімеризації.

Зростання ланцюга, як і при радикальній полімеризації, відбувається завдяки послідовному приєднанню молекул мономеру до активного центру. Процес супроводжується переміщенням позитивного заряду на останній атом карбону в зростаючому ланцюгу. Завдяки низькій енергії активації швидкість зростання ланцюга є більшою, ніж при радикальній полімеризації.

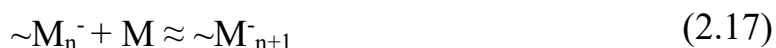
Обрив ланцюга при катіонній полімеризації відбувається за іншими механізмами, ніж при радикальній полімеризації. Рекомбінація зростаючих ланцюгів не є можливою через однакові заряди. Ріст ланцюгу може припинятись при взаємодії макрокатіону з його противоіоном, що протікає двома шляхами:

- 1) передача макрокатіону фрагменту сокаталізатора від противоіону;
- 2) передача протону від макрокатіону до противоіона.

Як і у випадку радикальної полімеризації, припинення зростання ланцюгу можливе внаслідок його передачі. Однією з найчастіших реакцій є передача ланцюгу на мономер, що полягає у передачі протону від макрокатіону до молекули мономеру. Також можлива передача ланцюга на полімер, внаслідок якої утворюються розгалужені полімери.

2.3.2. Аніонна полімеризація

При аніонній полімеризації кінець зростаючого ланцюга несе негативний заряд.

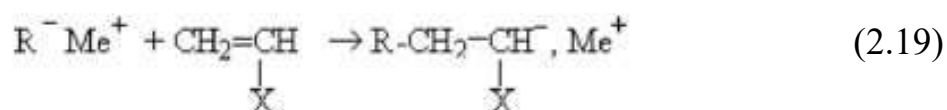


За аніонними механізмами полімеризуються наступні мономері:

- мономери вінілового та дивінілового рядів, що містять електроноакцепторні замісники при подвійному зв'язку (акрилонітрил, метилакрилат, нітроетилен);
- гетероциклічні мономері (лактони, лактами, оксиди олефінів);
- карбонільвмісні сполуки (альдегіди по зв'язку C=O).

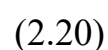
Здатність вінілових та дивінілових мономерів до аніонної полімеризації зростає з підвищенням електронегативності замісника.

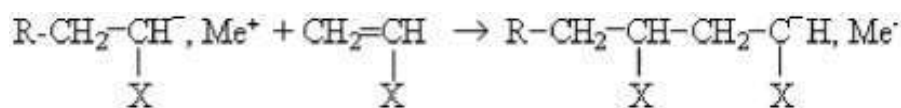
В ролі каталізаторів аніонної полімеризації виступають донори електронів: лужні метали, амідні та гідриди лужних металів, металоорганічні сполуки (металалкілі та ін.). Ініціювання аніонної полімеризації може бути представлене у наступному вигляді:



Реакційна здатність різних каталізаторів залежить від їх основності. Мономері, які мають сильні електроноакцепторні замісники ($-CN$, $-COOR$) здатні до полімеризації із слабоосновними каталізаторами (гідроксильні іони, ціаніди). Для полімеризації мономерів, які мають відносно слабкі електроноакцепторні замісники ($-C_6H_5$, $-CH=CH_2$) використовують сильні основи (амідні іони, алкільні аніони).

Як правило, аніонна полімеризація швидко протікає при низьких температурах, є менш чутливою до температури, ніж катіонна полімеризація. Зростання ланцюгу відбувається за наступним механізмом:





При ініціюванні лужними металами виникають аніон-радикали внаслідок переносу електрона від металу до молекули мономеру. Аніон-радикали швидко рекомбінують з утворенням діаніонів, і обидва кінці зростаючого ланцюга стають реакційноздатними:



Обрив ланцюгу при аніонній полімеризації можливий шляхом передачі на розчинник (відрив протону зростаючим ланцюгом від розчинника), перенесення гідрид-іону з кінця ланцюга на мономер або противоіон.

Для аніонної полімеризації характерним є протікання без обриву або передачі ланцюгів. Реакція протікає до повної витрати мономеру, після чого в системі залишаються так звані «живі» полімери, які використовуються для отримання блок-кополімерів. Після додавання свіжої порції мономеру процес зростання ланцюгів відновлюється. «Живі полімери» утворюються при застосуванні розчинників, які не здатні до обриву зростаючих іонів при передачі ланцюга (тетрагідрофуран, діоксан, 1,2-диметоксиетан та ін.).

2.4. Особливості полімеризації інден-кумаронових смол

Одним із найважливіших методів отримання інден-кумаронових смол є полімеризація ряду ненасичених сполук: індена, кумарона та їх похідних. Інден характеризується високою схильністю до полімеризації та реакційною здатністю, кумарон являє собою кислотний аналог індена. На відміну від інших ненасичених вуглеводнів інден і кумарон при полімеризації під дією сірчаної кислоти H_2SO_4 утворюють розчинні у маслах смоли.

Інден здатен полімеризуватися при кімнатній температурі, при її підвищенні зростає і швидкість полімеризації. Проте навіть при високих температурах процес потребує тривалого часу. При нагріванні індена разом з полімеризацією протікає реакція відновлення:



При нагріванні в присутності повітря відбувається також окиснення індена. Інден полімеризується під дією світла, але процес протікає досить повільно.

Найбільш інтенсивно полімеризується інден при дії каталізаторів – сірчаної кислоти, трифториду бору BF_3 , безводного хлориду алюмінію AlCl_3 . При дії сірчаної кислоти протікає швидка полімеризація з утворенням параіндена. При цьому утворюються два продукти:

- 1) з температурою плавлення $165\text{ }^\circ\text{C}$, розчинний у етері, нерозчинний у суміші етеру та спирту;
- 2) з температурою плавлення $100\text{ }^\circ\text{C}$, розчинний у суміші спирту з етером.

Під дією розведеної сірчаної кислоти інден полімеризується з утворенням димеру. При дії концентрованої сірчаної кислоти на розчин індену отримують параінден, що плавиться при $200\text{ }^\circ\text{C}$ і являє собою тетрамер. Обробка чистого індену 95 %-ою сірчаною кислотою призводить до утворення метаіндену – аморфного білого порошку з температурою плавлення в межах $220\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$.

Полімеризація індена протікає не тільки в присутності сірчаної кислоти. При нагріванні з фосфорною кислотою H_3PO_4 в присутності пемзи інден полімеризується з утворенням кристалічної речовини, що плавиться при $50\text{-}51\text{ }^\circ\text{C}$.

Концентрована соляна кислота при нагріванні в присутності пемзи полімеризує інден, при цьому розведена HCl навіть при тривалому нагріві не має полімеризуючої дії.

Безводний розчин хлориду алюмінію AlCl_3 навіть в невеликих кількостях призводить до полімеризації індену. Схожий вплив мають трихлорид заліза FeCl_3 та хлорид цинку ZnCl_2 , але в цьому випадку полімеризація протікає повільніше.

Також можливе застосування в якості каталізаторів SnCl_4 , SbCl_5 , TiCl_4 , HF . При цьому протікає гомогенна полімеризація, при якій каталізатори вводяться у реакційне середовище у вигляді розчину або у вигляді рідких комплексів солей з розчинником. Іноді каталізаторами служать природні або синтетичні алюмосилікати, активовані мінеральними кислотами, оксидами або солями.

Механізм полімеризації кумарона є схожим із полімеризацією індена. Відмінність полягає у тому, що кумарон полімеризується значно повільніше. Також при термічній полімеризації молекулярна маса отриманого кумарона є значно нижчою, ніж при полімеризації індена.

Полімеризація кумарона може супроводжуватися утворенням димерів і тетрамерів, при великій кількості сірчаної кислоти – більш високомолекулярних неплавких та нерозчинних речовин. При надлишку концентрованої сірчаної кислоти відбувається сульфонування кумарону. Полімери кумарона володіють властивостями ненасичених сполук, не взаємодіють з бромом.

При обробці розчину кумарона концентрованою сірчаною кислотою відбувається його полімеризація у смолу, більша частина якої розчинна у бензолі. Менша частина випадає у вигляді коричневого порошку, нерозчинного у бензолі. При концентрації сірчаної кислоти не вище 80 % утворюється майже виключно розчинна смола.

Розчинна смола має температуру плавлення 107-108 °С, при нагріванні до 300-350 °С розкладається з утворенням продуктів, які складаються переважно з кумарона з домішками фенолу, етилбензолу, етилфенолу, толуолу та ін. З підвищенням концентрації кислоти зростає вихід смоли, при використанні сірчаної кислоти концентрацією 95 % отримують нерозчинний полімер.

Окрім сірчаної кислоти полімеризацію кумарона можуть викликати безводний хлорид алюмінію, оксихлорид фосфору POCl_3 , хлорид олова SnCl_4 та інші каталізатори.

На полімеризацію гомологів кумарона та індена впливає положення замісника. Наприклад, гомологи, що містять метильні групи при подвійному зв'язку (положення 2 і 3) полімеризуються досить повільно, утворені полімери мають порівняно низьку молекулярну масу. При розташуванні $-CH_3$ груп неактивних атомів карбону (положення 4, 5, 6, 7) швидкість полімеризації, як правило, збільшується.

2.5. Отримання інден-кумаронових смол іонною полімеризацією

У коксохімічній промисловості інден-кумаронові смоли отримують:

- 1) з легкої фракції кам'яновугільної смоли;
- 2) зі спеціальної фракції сирого бензолу після відгону толуолу і ксилолу;
- 3) з важкої фракції сирого бензолу, попередньо очищеного кислотою.

Найбільше промислове значення має одержання інден-кумаронових смол із спеціальної фракції важкого бензолу (сольвент-нафти). Для отримання полімерів придатні фракції сольвент-нафти, що містять 30 % смолоутворюючих компонентів, хоча іноді застосовують фракції, що містять 80-90 % смолоутворюючих речовин. Тому в більшості випадків продукт первинної перегонки кам'яновугільної смоли містить велику кількість домішок [14].

Процес отримання інден-кумаронових смол заснований на полімеризації мономерів інден-кумаронової фракції з наступним виділенням смоли методом дистиляції.

Найчастіше інден-кумаронові смоли отримують внаслідок процесу іонної полімеризації у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (трихлорид алюмінію, трифторид бору та ін.).

Принципова технологічна схема промислового виробництва інден-кумаронових смолу присутності трихлориду алюмінію приведена на рисунку 2.1 [1].

Процес полімеризації та якість отриманих полімерів залежить від чистоти вихідної сировини. Тому підготовка сировини, видалення домішок є важливою

стадією процесу. Підготовка сировини складається з його знефенолювання, розведення розчинником, сушки, видалення азотистих основ, видалення домішок, що легко утворюють смолу. На стадії підготовки сировини утворюються стічні води та відпрацьовані розчини.

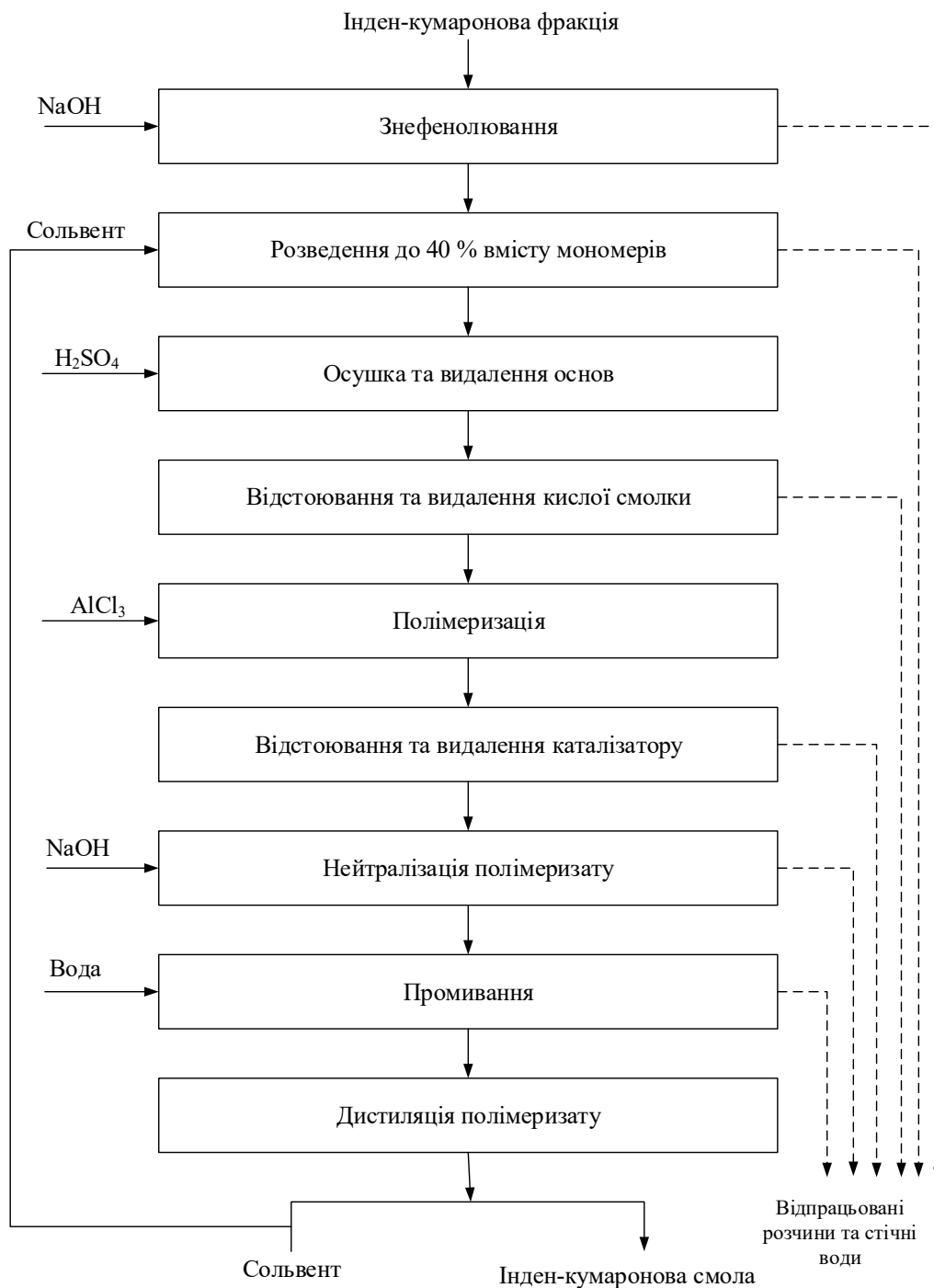
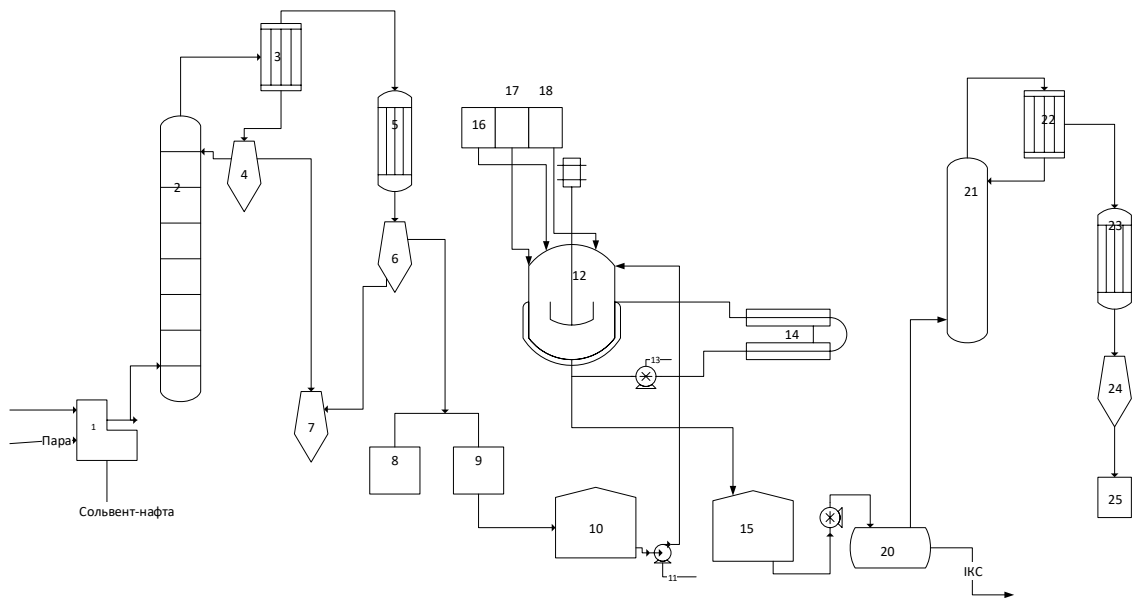


Рис. 2.1 – Принципова схема отримання інден-кумаронових смол методом іонної полімеризації з хлористим алюмінієм

Наявність води збільшує витрату каталізатора, тому осушка сировини обов'язково. Піридинові основи, які містяться у сировині, збільшують витрату каталізатору, негативно впливають на забарвлення отриманої смоли та зніжують її вихід [1, 7].

Феноли, які містяться у сировині викликають зниження молекулярної маси смоли. Також на якість смол впливають сторонні ненасичені сполуки, наприклад, циклопентадієн, дициклопентадієн.

На рисунку 2.2 приведена технологічна схема отримання інден-кумаронових смол періодичної дії.



1 – ректифікаційний куб, 2, 24 – ректифікаційна колона; 3, 22 – дефлегматор; 4, 6, 24 – сепаратор флегми; 5, 23 – конденсатор-холодильник; 7 – контрольний сепаратор; 8 – мірник для толуол-ксилольної фракції; 9 – мірник інден-кумаронової фракції; 10 – збірник інден-кумаронової фракції; 11, 13, 19 – насоси; 12 – апарат для полімеризації; 14 – трубчастий холодильник; 15 – сховище для полімеризату; 16, 17, 18 – мірники для кислоти, лугу та води; 20 – куб; 25 – мірник

Рис. 2.2 – Технологічна схема виробництва інден-кумаронових смол періодичної дії

На ректифікаційній колоні періодичної дії 2, під дією глухої та гострої

пари, з використанням вакууму з важкого бензолу отримують наступні вузькі фракції:

- толуол-ксилольну (яка википає до температури 150 °С);
- інден-кумаронову (150-200 °С);
- сольвент-нафту.

Полімеризації піддають інден-кумаронову фракцію, яку розбавляють сольвентом до концентрації смолоутворюючих речовин 30-40 %. Розведення важкого бензолу сольвентом захищає завантаження від сильного розігрівання та сприяє отриманню смол високої якості.

У реакторі для полімеризації 12 попередньо проводиться осушка сировини 75 % сірчаною кислотою. Після інтенсивного перемішування кислоту відстоюють, відділюють її в апарат подають каталізатор – трихлорид алюмінію у кількості 0,6-1,0 % від маси сировини. Процес полімеризації екзотермічний. Для запобігання сильного розігрівання завантаження її можливого у зв'язку з цим погіршення якості смоли необхідно завантаження вісь час прокачувати скрізь холодильник. Охолодження завантаження повинно проводитися таким чином, щоб температура процесу полімеризації не перевищувала 50-60 ° С.

Час полімеризації 20-30 хвилин при інтенсивному перемішуванні та одночасної циркуляцією рідини через холодильник. Потім перемішування закінчують та рідину відстоюють. Трихлорид алюмінію відстоюється у вигляді складної сполуки з сольвентом, який називається хлоралюмінієвим комплексом.

Після спуску хлоралюмінієвого комплексу полімеризат ретельно промивають водою (конденсатом пари, для запобігання утворення емульсії та забруднення полімеризату).

Промитий та нейтралізований полімеризат спускають у збірник, з якого він перекачується у відпарний куб, де глухою та гострою парою під вакуумом 65-80 кПа (500-600 мм рт.ст) з полімеризату відганяють воду та розчинник (сольвент), пара яких через конденсатор надходить у сепаратор. Смола, яка залишилася у кубі через дозатор випускається у паперові мішки, у яких вона застигає.

Один з важливих показників якості інден-кумаронових смол - температура

плавлення, яка залежить в основному від двох факторів: умов полімеризації (головним чином від складу фракції і температури процесу) та повноти відгону розчинника.

З вказаних вище двох факторів найбільш важко реалізується повнота відгону розчинника. Високі температури відгону розчинника небажані, так як при цьому спостерігаються процеси розкладу та окиснення, які погіршують колір та знижують температуру плавлення смоли. Тому верхня межа температури обмежується 50-60 °С, що на практиці подовжує процес відгону та погіршує колір смоли. Ці недоліки неминучі при періодичному процесі, та можуть бути усунені при безперервному процесі полімеризації та дистиляції, при якому можна також повністю виділити хлоралюмінієвий комплекс.

Технологічний режим процесу полімеризації мономерів інденкумаронової фракції у присутності трихлориду алюмінію:

- температура процесу, °С	50-70;
- тривалість, хв.	40-60;
Витрата каталізатору, % до вмісту мономерів:	
- порошкоподібний хлорид алюмінію	1,0-1,5;
- рідкий комплекс хлориду алюмінію (у перерахунку на твердий каталізатор)	0,6-0,7

Найбільшого поширення отримало застосування в якості каталізатора концентрованої сірчаної кислоти (93-95 %). Кількість каталізатора, що вводиться, складає 0,2-1 % (об.). Швидкість процесу становить від декількох хвилин до 1 години і залежить від температури, вмісту каталізатора та інтенсивності перемішування. Полімеризація проводиться у циліндричних апаратах з мішалкою та системою охолодження, оскільки при полімеризації з сірчаною кислотою реакція протікає з виділенням значної кількості тепла.

При дії сірчаної кислоти на ненасичені вуглеводні етиленового ряду відбувається приєднання H_2SO_4 за місцем подвійного зв'язку з утворенням кислого та нейтрального етерів. Деякі ненасичені та ароматичні вуглеводні,

наприклад стирол та ксилол, також зазнають змін, вступаючи в реакцію конденсації.

При дії концентрованої сірчаної кислоти полімери індена та кумарона, їх похідні та деякі продукти конденсації залишаються розчиненими в сольвент-нафті, продукти ж сульфування вуглеводнів етиленового ряду та деякі смолоподібні продукти конденсації відокремлюються у вигляді кислотного гудрону. У сольвент-нафті, що відстоялася, можуть залишитися кислі етери сірчаної кислоти, що утворилися з етиленових вуглеводнів і нейтральних етерів сірчаної кислоти. Наявність цих сполук в сольвент-нафті негативно впливає на якість одержуваних смол.

Іншими каталізаторами, що застосовуються для полімеризації інден-кумаронових фракцій, є трихлорид заліза FeCl_3 та хлорид алюмінію AlCl_3 . При полімеризації з використанням трихлориду алюмінію до очищеної від фенолу і органічних основ фракції сирого бензолу, що кипить при 160-180 °С, додають 1,5 % безводного AlCl_3 . При цьому виділяється значна кількість тепла, реакція протікає 30-45 хвилин. Полімеризація вважається закінченою при припиненні виділення тепла сталості питомої ваги при подальшому додаванні трихлориду алюмінію.

Полімеризація в присутності трихлориду заліза здійснюється наступним чином. Інден-кумаронову фракцію нагрівають до 50 °С, після чого додають 2 % кристалічного FeCl_3 . Екзотермічну реакцію затримують охолодженням. Після полімеризації смолу промивають водою і розчином соди. Використання кристалічного трихлориду заліза можливе у залізній апаратурі, в той час як водний FeCl_3 можна застосовувати лише в кислотостійкій апаратурі.

При застосуванні трифториду бору BF_3 одержують більш високоякісні смоли, ніж у присутності трихлориду алюмінію. При цьому підвищення тиску до 1,2-1,8 атм. дещо збільшує вихід смоли. Зазвичай BF_3 використовують у вигляді рідких комплексів з такими органічними речовинами як фенол, етери, спирти, оцтова кислота. Ці комплекси приготавляються шляхом взаємодії газоподібного

трифтористого бору з фенолом, етиловим спиртом, метиловим або етиловим етером, оцтовою кислотою.

Також доцільним є використання трихлориду алюмінію у вигляді рідких комплексів з ароматичними вуглеводнями. Безводний $AlCl_3$ при взаємодії з вологою повітря легко гідролізується, що призводить до зниження його каталітичної активності. Для утворення комплексів трихлориду алюмінію з ароматичними вуглеводнями необхідна присутність хлороводню, хлоралканів або води. Найпростішим варіантом є приготування комплексів з додаванням води у рідкому вигляді або у вигляді пари. Рідкі комплекси відрізняються значно більшою активністю, ніж твердий $AlCl_3$, в їх присутності реакція полімеризації починається майже відразу, без індукційного періоду [6].

Витрата каталізаторних комплексів дещо залежить від складу сировини та умов полімеризації. Питома витрата комплексів трифториду бору складає:

- фенольного 0,5 %
- оцтовокислого 1,0 %
- ефірного 2,0 %
- спиртового 2,5 %

Витрата трихлориду алюмінію становить 0,5-1 % по відношенню до смолоутворюючих компонентів сировини.

Незважаючи на відносно невисоку якість одержуваних інден-кумаронових смол, сірчана кислота залишається основним каталізатором у процесі їх полімеризації. Перевагою використання сірчаної кислоти є можливість застосування відпрацьованої кислоти для інших потреб коксохімічного виробництва (вилучення піридинових основ із фракцій кам'яновугільної смоли та сирого бензолу, отримання сульфату амонію). Використання інших каталізаторів викликає проблему їх регенерації та утилізації відходів.

Світлі смоли, придатні для використання у лакофарбовій промисловості, можуть бути отримані полімеризацією із хлоридом талію. Виділена з фенольного масла в інтервалі 160-185 °С фракція, що містить близько 50% смолоутворюючих речовин, при полімеризації в присутності $TlCl_3 \cdot 4 H_2O$ дає смолу з температурою

розм'якшення 160 °С і забарвленням за йодометричною шкалою 7 (при полімеризації даної фракції з сірчаною кислотою та трихлоридом алюмінію забарвлення одержаних смол за йодометричною шкалою складало відповідно 10 і 30 одиниць).

Після завершення процесу полімеризації необхідне швидке відділення каталізатору від реакційної маси. Здійснюється це шляхом відстоювання, центрифугування, фільтрування та ін. Перегонкою можуть бути відділені комплекси трифториду бору з оцтовою кислотою, етиловим етером або метиловим спиртом, що мають нижчу температуру кипіння, ніж сольвент.

В більшості випадків також необхідною є нейтралізація полімеризату і ретельне відділення нейтралізуючої речовини. Погане відділення нейтралізуючого агенту і каталізатора призводить до погіршення забарвлення смоли та підвищенню її зольності. При недостатньому відділенні трихлориду алюмінію з полімеризату в процесі відгонки розчинника відбувається виділення хлоридів, що призводить до корозії дистиляційного обладнання.

Для нейтралізації зазвичай використовують водний розчин соди або гідроксиду натрію, відділяючи відпрацьований розчин шляхом відстоювання. В процесі нейтралізації можливе утворення емульсій, які руйнуються при відстоюванні. Це призводить до підвищення зольності одержаних смол та втрати цінних продуктів з відпрацьованими розчинами. Для запобігання утворення емульсій при нейтралізації розчином лугу можлива очистка полімеризату шляхом адсорбції знебарвлюючими глинами сполук, які при обробці лугами можуть утворити поверхнево активні речовини. Після відділення адсорбенту центрифугуванням проводиться остаточна нейтралізація слабким розчином соди або NaOH. Іноді після нейтралізації застосовують додаткову промивку водою, що дозволяє знизити вміст хлору після полімеризації із застосуванням $AlCl_3$.

Відстоювання полімеризату від відпрацьованого лугу забезпечується при зниженні його в'язкості та щільності, що досягається зниженням смолоутворюючих речовин. Тому є доцільною полімеризація сумішей із вмістом смолоутворюючих компонентів не більше 30 %.

2.6. Залежність якості інден-кумаронових смол від чинників полімеризації

Якість інден-кумаронових смол залежить від кількості та природи каталізатора, фракційного складу сировини, температури та тривалості процесу.

Вплив фракційного складу на вихід та якість інден-кумаронових смол приведений у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Вплив фракційного складу на вихід та якість інден-кумаронових смол

Фракція, межі кипіння, °С	Вихід, % від маси сировини	Вихід, % від маси ІКФ*	Температура розм'якшення, °С
Каталізатор сірчана кислота – 3% за масою, температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.			
ІКФ (125-210)	15,8	15,8	42
ІКФ (140-190)	18,3	13,8	46
Каталізатор AlCl ₃ /EA/КС** – 3% за масою, температура – 80 °С, тривалість – 180 хв.			
ІКФ (125-210)	33,5	33,5	65
ІКФ (140-190)	38,0	28,7	80
ІКФ (170-210)	52,7	10,5	101

* - інден-кумаронова фракція;

** - AlCl₃/EA/КС каталітичний комплекс у рідкій формі, якій складається AlCl₃/ етилацетат/ксилол у співвідношенні 1 : 0,5 : 2.

Результати, наведені у табл. 2.1, дають змогу стверджувати, що полімеризація більш вузьких фракцій при застосуванні як низькоактивного каталізатора (сірчана кислота), так і високоактивного (AlCl₃/EA/КС) дозволяє збільшити вихід продукту та його температуру розм'якшення. Загалом найвищий вихід полімеризату та більш висока температура розм'якшення спостерігається при використанні висококиплячої вузької фракції 170-210 °С. Проте вихід цієї фракції становить близько 20 %, а підвищений вміст ненасичених сполук

призводить до значного екзо ефекту, що негативно впливає на можливість керування процесом. Окрім того, вихід смоли на первинну сировину при застосуванні фракції 170-210 °С становить лише 10,5 %, тоді як у випадку полімеризації фракції 140-190 °С вихід інден-кумаронової смоли у розрахунку на інден-кумаронову фракцію зменшується лише на 2-3 % порівняно з полімеризацією вихідної інден-кумаронової фракції [15, 16].

Таблиця 2.2

Порівняння ефективності каталізаторів для полімеризації

Показник	Каталізатор			
	H ₂ SO ₄	AlCl ₃	AlCl ₃ /EA/КС	TiCl ₄
Фракція 140-190 °С, концентрація каталізаторів – 3 % за масою, температура 20 °С, тривалість – 40 хв.				
Температура розм'якшення, °С	46	97	120	125
Вихід, % мас. на сировину	18,3	36,6	30,3	34,1
Фракція 140-190 °С, концентрація каталізаторів – 3 % за масою, температура 80 °С, тривалість – 180 хв.				
Температура розм'якшення, °С	-	60	86	-
Вихід, % мас. на сировину	-	39	33	-

Як свідчать дані табл. 2.2 при застосуванні концентрованої сірчаної кислоти (97 %) не вдається одержати смолу з високою температурою розм'якшення. Застосування хлориду алюмінію, комплексу на його основі та хлориду титану дає змогу одержати інден-кумаронову смолу з температурою розм'якшення на 80 °С вищою, ніж у випадку використання сульфатної кислоти. Зважаючи на високу гігроскопічність хлориду алюмінію (обводнений

каталізатор різко втрачає активність) та відносну складність приготування комплексу $AlCl_3/EA/KC$, оптимальним серед випробуваних каталізаторів слід вважати титану тетрахлорид.

Необхідно зауважити, що використання попередньо обробленої сировини дає змогу навіть за нижчих температур отримати інден-кумаронову смолу з високою температурою розм'якшення, аніж у випадку полімеризації сировини без попереднього оброблення.

При збільшенні концентрації каталізатора зростає температура розм'якшення, а вихід смоли проходить через максимум. Оптимальною концентрацією можна вважати 3 %, оскільки при такій кількості каталізатора спостерігається висока температура розм'якшення смоли [15, 17].

Таблиця 2.3

Вплив кількості каталізатора (температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)

Концентрація каталізатора, % за масою	Температура розм'якшення, °С	Вихід ІКС від маси сировини
1,0	93	13,6
2,0	109	29,4
2,5	118	32,1
3,0	130	29,7
3,5	137	22,8

Результати впливу температури на процес одержання інден-кумаронової смоли наведені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Вплив температури (каталізатор $TiCl_4$ – 3 % за масою, тривалість – 40 хв.)

Температура, °C	Температура розм'якшення, °C	Вихід ІКС, % від маси сировини
10	128	27
20	130	30
30	127	33
40	124	37
50	117	42
60	115	46

Як видно з табл. 2.4, при зростанні температури збільшується вихід смоли, проте зменшується температура розм'якшення. Пов'язане це ймовірно з тим, що при зростанні температури процесу збільшується швидкість реакції, утворюється більше центрів полімеризації, внаслідок чого зменшується молекулярна маса продуктів реакції, а отже температура розм'якшення інденкумаронової смоли. Виходячи з вимоги одержання смоли з максимальною температурою розм'якшення при якомога більшому її виході, оптимальною температурою слід вважати 20-40 °C [15, 16].

У таблиці 2.5 приведена залежність впливу тривалості на процес полімеризації.

Таблиця 2.5

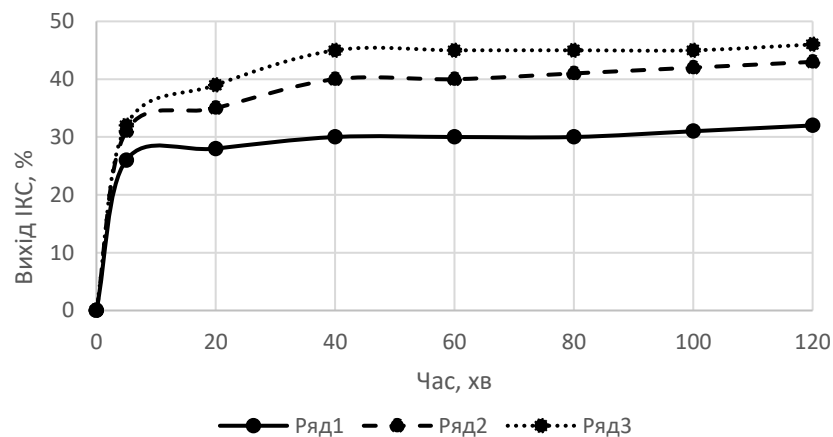
Вплив тривалості на процес полімеризації

Тривалість, хв.	Температура розм'якшення, °C	Вихід ІКС, % від маси сировини
5	114	31,8
20	120	35
40	124	37
80	120	42

120	120	43
-----	-----	----

Як свідчать дані табл. 2.5, при зростанні тривалості процесу збільшується вихід смоли, а температура розм'якшення проходить через незначний максимум, який припадає на 40 хв. Пов'язано це з тим, що при збільшенні часу процесу починають полімеризуватися сполуки менш реакційноздатні, аніж інден, стирол, кумарон, що спричинює утворення додаткової кількості полімерів (збільшується вихід продукту) з меншою молекулярною масою (зменшується температура розм'якшення). Виходячи з вищенаведеного за температурою 40 °С оптимальним часом слід вважати близько 40 хв.

На рисунку 2.5 приведений графік залежності виходу інден-кумаронової смоли від часу полімеризації при різній температурі. Отримані результати (рис. 2.3) дають змогу стверджувати, що процес одержання смоли відбувається у три стадії: початок полімеризації та утворення основної кількості смоли (до 5 хв.), продовження росту полімерного ланцюга (5-40 хв.) та завершення процесу (при тривалостях полімеризації понад 40 хв. реакції практично не відбуваються та температури розм'якшення залишаються майже незмінними) [18].



1 ряд – 20 °С ; 2 ряд – 40 °С; 3 ряд – 60 °С

Рис. 2.3 – Залежність виходу інден-кумаронової смоли (ІКС) від тривалості процесу при різних температурах

Таким чином оптимальними умовами є: каталізатор - TiCl_4 – 3 %, температура – 40 °С, час – 40 хв. За цих умов температура розм'якшення 125 °С.

Основними показниками якості інден-кумаронових смол є температура розм'якшення та забарвлення, за якими смоли розподіляють на марки. Світлі смоли мають найбільшу цінність через найвищі значення температури розм'якшення. На якість одержуваних інден-кумаронових смол значною мірою впливають чинники полімеризації (температура, тривалість, вибір каталізатору).

Пониження температури сірчаноокисотної полімеризації дозволяє отримати смоли з вищою температурою розм'якшення та поліпшує їх забарвлення.

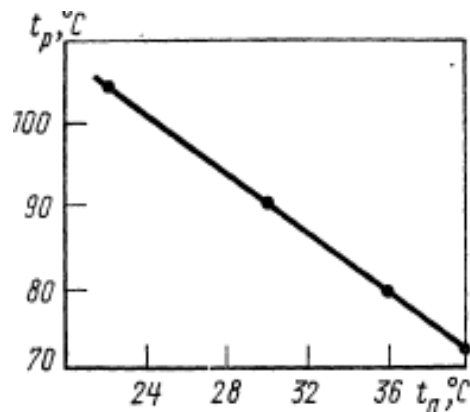


Рис. 2.4 – Залежність температури розм'якшення смоли від температури сірчаноокисотної полімеризації

Примітка. Джерело: розроблено з використанням [6]

2.7. Недоліки іонної полімеризації

Іонна полімеризація є одним з основних методів виробництва інден-кумаронових смол, проте він має певні недоліки.

Інден та кумарон полімеризуються з виділенням значної кількості тепла, що ускладнює підтримку оптимального температурного режиму при полімеризації з сірчаною кислотою.

Полімеризація з сірчаною кислотою не забезпечує високої якості одержуваних інден-кумаронових смол. При цьому застосування інших каталізаторів (FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3 та ін.), хоча дозволяє отримувати світліші смоли з вищою температурою розм'якшення, але викликає проблему їх регенерації та утилізації відходів. Використання сірчаної кислоти може призводити до сульфування продуктів, що негативно впливає на якість смол. При цьому додавання антикаталітичних добавок є недоцільним, оскільки призводить до збільшення тривалості полімеризації, а деякі добавки є досить дорогими.

Оскільки процес іонної полімеризації є досить чутливим до наявності домішок, фракція сольвент-нафти вимагає ретельного видалення фенолів, піридинових основ та інших небажаних домішок. Для цього необхідна перегонка сольвент-нафти, промивання лужними розчинами і слабкими кислотами.

Використання кислотних каталізаторів Фріделя-Крафтса у процесі іонної полімеризації пов'язано з необхідністю підготовки сировини та видаленням каталізатору із реакційної маси після закінчення процесу. Усі операції по підготовки сировини та нейтралізації продуктів полімеризації супроводжуються утворенням стічних вод, відпрацьованих розчинів та відходів виробництва.

Способом отримання полімерних смол, які не викликають утворення відходів є процес радикальної полімеризації.

2.8. Виробництво інден-кумаронових смол методом радикальної полімеризації

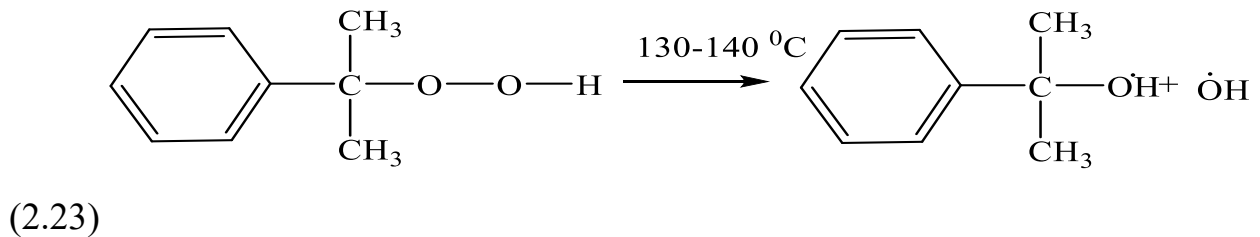
У промисловості для отримання радикалів використовують термічний розклад ініціаторів, у якості яких використовують органічні перекиси, вибір ініціатору полімеризації визначається швидкістю його розкладу на радикали при різних температурах. Для більшості ініціаторів, які використовуються на практиці енергія активації гомолітичного розкладу близька до енергії зв'язку, що розривається (O-O , N-N , C-N та ін.) да лежить у межах 105-165 кДж/моль. Щоб сталося ініціювання, необхідно підтримувати певну

температуру реакційної маси [1, 12].

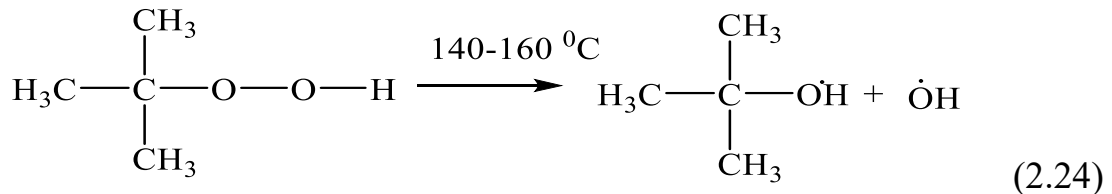
В залежності від виду ініціатора вони використовуються при різних температурах, які визначають швидкість їх розкладу.

Для полімеризації мономерів інден-кумаронової фракції були обрані ініціатори: гідропероксид ізопропілбензолу (кумолу) (ГПЕРИЗ) та пероксид третинного бутила (ПДТБ).

Гідропероксиди підлягають гомолітичному розкладу за реакцією:



Гідропероксид ізопропілбензолу (ГПЕРИЗ)



Пероксид третинного бутила (ПДТБ).

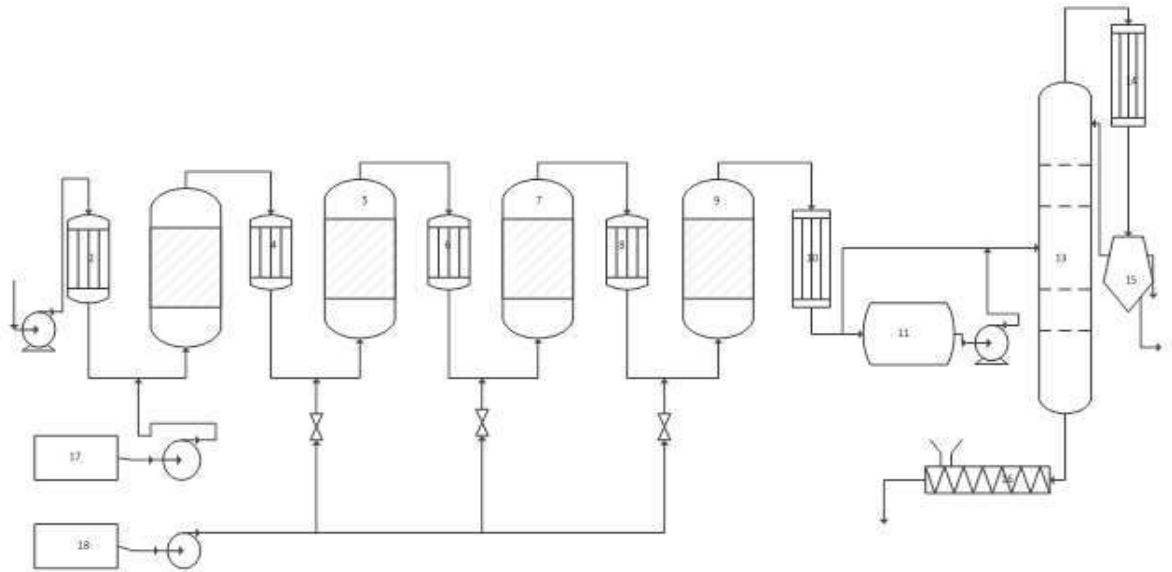
Послідовне використання двох ініціаторів ГПЕРИЗу та ПДТБ дозволяє забезпечити практично повну конверсію всіх смолоутворюючих компонентів фракції.

Завдяки тому, що у склад молекули полімерної смоли входять олефільні групи ініціатора (ПДТБ), інден-кумаронова смола, яку отримують при радикальній полімеризації, добре поєднується та розчиняється у уайт-спириті.

Це дозволяє використовувати інден-кумаронові смоли у лакофарбових композиціях замість рослинних масел та каніфолі.

Принципова схема безперервної дії для отримання інден-кумаронових

смола методом радикальної полімеризації приведено на рисунку 2.5 [1, 7].



1, 12 – насоси; 2, 4, 6, 8 – теплообмінники; 3, 5, 7, 9 – реактори; 10 – холодильник; 11 – збірник для полімеризату; 13 – дистиляційна колона; 14 – конденсатор; 15 – сепаратор; 16 – транспортер; 17, 19 – сховище ініціатору

Рис. 2.5 – Технологічна схема отримання інден-кумаронових смол методом радикальної полімеризації

Інден-кумаронова фракція із сховища через підігрівач 2, де нагрівається до температури 125-135 °С, подається у реактор 3, де тривалість контакту із ініціатором складає 3 години. Реактор оснащений рубашкою, ефективною мішалкою. Тиск у реакторі підтримується на рівні 0,04-0,06 МПа, що відповідає тиску насиченої пари завантаження. За допомогою насосу зі сховища 17 у реактор у заданій кількості подається ГПЕРІЗ. З верхньої частини реактора 3 частково сполімеризована фракція через підігрівач 4, де нагрівається до температури 145-155 °С надходить до реактору 5. Далі через підігрівач 8 послідовно проходить реактори 7 та 9. У реакторах 5, 7, 9 полімеризація проходить у присутності ПДТБ. Температура у реакторах підтримується автоматично за допомогою регуляторів, які встановлені на лінії подачі пари у підігрівачі та рубашку реактора. Ініціатор в реактори подається із сховища 18

насосом. Із реактора 9 полімеризат надходить у холодильник 10 та збірник 11 або безпосередньо у дистиляційну колону 13. З нижньої частини колони смолу подають на транспортер 16 потім на фасування.

Технологічний режим процесу отримання інден-кумаронових смол методом радикальної полімеризації:

Температура процесу, °С

- з ГПЕРИЗом 125-135;

- з ПДТБ 145-155.

Витрати ініціаторів, % по масі від суми мономерів:

- ГПЕРИЗ 30-35

- ПДТБ 3,5-4,0.

Подача ініціаторів:

- ГПЕРИЗ Дві рівні порції з інтервалом 90 хв.

- ПДТБ Чотири рівні порції з інтервалом 180 хв.

Загальна тривалість процесу, год. 15-16.

У таблиці 2.6 приведені дані по якості інден-кумаронової смоли, яку отримують радикальною полімеризацією.

Таблиця 2.6

Якість інден-кумаронової смоли отриманої при радикальній полімеризації

Назва показника	Значення показника
Температура розм'якшення, °С	100-104
Забарвлення (за йодометричною шкалою)	10-12
Сумісність з рослинними маслами при температурі 100-150 °С та співвідношенні 1 : 1	повна
Молекулярна маса	600-900
Розчинність у уайт-спириті	повна

2.9. Охорона праці та захист навколишнього середовища

Інден-кумаронові смоли відносяться до сполук IV класу небезпеки, тобто є малонебезпечними. Відомо, що ІКС є шкірними алергенами, здатні при багатократній дії на шкірні покриви викликати слабе подразнення. При температурі 40 °C інден-кумаронові смоли здатні виділяти у повітря вихідні летючі речовини, які сприяють забрудненню повітря. Такими компонентами для ІКС є інден, кумарон, стирол, компоненти сольвенту та нафталін.

Кількість летючих компонентів, що залишаються в інден-кумаронових смолах, пов'язана з технологією їх виробництва, головним чином з умовами відгонки розчинника з полімеризату. При більш повній відгонці розчинника і мономерів, що не прореагували, отримують смолу з більш високою температурою розм'якшення та меншим вмістом летючих компонентів. Виділення летючих речовин зростає з підвищенням температури смоли в процесі її переробки та експлуатації. При надмірно високих температурах може початися їх виділення.

Вироби, виготовлені з використанням інден-кумаронових смол, зазвичай експлуатуються при температурі не вище 20-40 °C, тоді як в процесі переробки смоли її температура може досягати 150-170 °C. Підвищення температури спостерігається в процесі виробництва інден-кумаронових смол.

Інден-кумаронові смоли, модифіковані різними сполуками, при однаковій температурі розм'якшення характеризуються значно меншим вмістом летючих сполук у порівнянні зі звичайними смолами. З цієї причини застосування модифікованих смол у виробництві будівельних матеріалів дозволяє покращити умови праці та забезпечує отримання продукту із покращеними санітарно-гігієнічними властивостями.

Важкий бензол, який служить сировиною для виробництва інден-кумаронових смол, характеризується наступним складом компонентів:

- бензолні вуглеводні з температурою кипіння 110-180 °C 9-40 %
- смолоутворюючі сполуки з температурою кипіння 145-200 °C 55-75 %

- нафталін і його гомологи 2-16 %

В летючій частині інден-кумаронових смол вміст цих компонентів складає 18-25 %, 12-15 % і 60-70 % відповідно.

До складу першої групи входять переважно метильні похідні бензолу та в меншій мірі гомологи, що містять метильні та етильні групи.

Пари ароматичних вуглеводнів при високих концентраціях мають наркотичний вплив. Тривалість такого впливу при гострому отруєнні збільшується із подовженням та розгалуженням бічного ланцюга. Сполуки з метильними замісниками мають більш слабку дію, ніж ізомери з більш довгим бічним ланцюгом. Чим більша кількість метильних замісників. Наприклад, ізомери ксилолу (за виключенням п-ксилолу) є менш токсичними, ніж толуол, триметилбензоли мають більш слабку дію, ніж ксилоли.

З підвищенням числа метильних груп зростає подразнююча дія гомологів бензолу на шкіру – від бензолу до триметилбензолів.

Хронічне отруєння ароматичними вуглеводнями характеризується важкими ураженнями крові та кровотворних органів, а також глибокими змінами у судинній системі та інших органах. Найсильніші ураження крові та кровотворних органів викликає бензол.

Характерною особливістю летючих речовин у складі інден-кумаронових смол та сировини, з якої їх виготовляють, є одночасна дія великого числа сполук, що підсилює загальну токсичність.

Пари нафталіну можуть потрапляти в організм через шкіру, очі та дихальні шляхи. Гостре отруєння нафталіном призводить до головного болю, нудоти та подразнення слизових оболонок. Тривалий вплив нафталіну може спричинити пошкодження чи червоних кров'яних тілець і анемії. Подразнююча дія стає помітною вже при концентрації нафталіну в повітрі рівній 0,1 мг/дм³. Крім того, пари нафталіну здатні вражати нервову систему, шлунково-кишковий тракт і нирки.

Стирол викликає подразнення при потраплянні на шкіру або в очі, домішки у повітрі при вдиханні подразнюють слизові оболонки верхніх дихальних

шляхів. При тривалій дії на організм стирол може призводити до ураження органів кровотворної та центральної нервової систем. Отруєння може призводити до погіршення слуху та зору (здатність розрізняти кольори).

Для людини вміст парів стиролу в повітрі у концентрації 42,5 мг/л є небезпечним і може бути смертельним. Подразнення слизових оболонок очей та верхніх дихальних шляхів спостерігається при концентрації 3,4 мг/л. У працівників, що знаходяться в умовах дії парів стиролу концентрацією 1,85-2,97 мг/л спостерігається нудота, загальна слабкість. При 0,8 мг/л спостерігається подразнення шкіри.

Гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин в робочій зоні виробничих приміщень складають:

- інден	0,24 (мг/дм ³)
- α-метилстирол	5 (мг/м ³)
- стирол	5 (мг/м ³)
- нафталін	20 (мг/м ³)

В дослідях, що проводились на тваринах, встановили, що важкий бензол та полімеризат здатні викликати еритему та набряк шкіри з подальшим лущенням і пігментацією. При нанесенні на шкіру окремо сольвенту та інден-кумаронової фракції зміни стану шкіри були незначні. З цього випливає, що подразнення шкірних покривів викликають не стільки компоненти інден-кумаронової смоли, скільки домішки, які містяться у вихідній сировині. Також можливе подразнення шкіри внаслідок дії трихлориду алюмінію.

Для запобігання прямому потраплянню вихідної сировини та реагентів на шкіру в цехах з виробництва інден-кумаронових смол повинні бути забезпечені гарна герметизація та механічна очистка апаратури. Також необхідна якісна загальна вентиляція. В місцях найбільшого скупчення парів ненасичених вуглеводнів повинна бути забезпечена місцева витяжна вентиляція.

Вдосконалення технології виробництва інден-кумаронових смол (перехід до використання рідкого каталізаторного комплексу замість порошкоподібного трихлориду алюмінію, заміна барабанних охолоджувачів стрічковими

транспортерами та ін.) сприяли зниженню забрудненості повітря у цехах з виробництва інден-кумаронових смол.

В процесі виробництва інден-кумаронових смол на стадіях підготовки сировини, її полімеризації, відгонки розчинника та повторної ректифікації сольвенту утворюються стічні води. Найбільшу кількість забруднень несуть з собою стоки відділення полімеризації. До складу стічних вод входять відпрацьовані сірчана кислота, розчин NaOH, хлоралюмінієвий комплекс, гідроксид алюмінію, деяка кількість вихідної сировини та полімеризату.

Велика кількість зважених часток (переважно $Al(OH)_3$) затрудняє очистку стічних вод на біохімічних знефенолюючих установках коксохімічних заводів. Тому головна задача знешкодження стічних вод інден-кумаронових установок перед їх подачею на біохімічну очистку є попереднє вилучення зважених часток. Раніше фільтрація нейтралізованих стічних вод відділення полімеризації проводилася на барабанних вакуум-фільтрах з подальшим відстоюванням фільтрату від бензольних вуглеводнів. Недоліком цього методу є низька ефективність фільтрів, їх швидке забивання та складність утилізації забрудненого осаду гідроксиду алюмінію.

У промислових умовах випробуваний метод термічного знешкодження стічних вод інден-кумаронової установки. При температурі у випарній камері печі 800-850 °C і камері спалювання 900-1000 °C відбувається випарювання води та згоряння органічних домішок. Продуктивність печі по стічній воді складає 0,3-0,5 м³/год. Неорганічний залишок (зола), що складається з 45-50 % оксиду алюмінію, 30-35 % сульфату натрію та деяких інших оксидів і солей, у вигляді сипучого порошку накопичується на поді печі і періодично видаляється. Кількість сухого залишку складає 0,14 т/т стічної води.

2.10. Висновки до основної частини

Полімеризація – реакція сполучення молекул мономерів, яка проходить за рахунок розриву кратних зв'язків та не супроводжується утворенням побічних продуктів.

Механізм полімеризації визначається хімічною природою зростаючих радикалів, які є проміжними продуктами полімеризації.

В залежності від хімічної природи активних центрів, які приймають участь у полімеризації, розрізняють радикальну та іонну полімеризацію.

При радикальній полімеризації активними центрами реакції є вільні радикали – електронейтральні частинки, які мають один або два вільних електрона та утворюються при розкладі пероксидів, азо- та діазосполук, при передачі мономеру додаткової енергії нагріванням, світловим або радіаційним випромінюванням

При іонній полімеризації активними центрами є іони – позитивно або негативно заряджені частинки, які утворюються при розкладі каталізаторів. Іонна полімеризація дозволяє отримати смоли з кращими властивостями, але вимагає більш суворих умов очищення сировини та контролю параметрів процесу. На якість готового продукту значно впливають температура, склад сировини, тип каталізатору та тривалість процесу.

Інден-кумаронові смоли утворюються в результаті полімеризації суміші ненасичених ароматичних вуглеводнів, основними з яких є інден, кумарон, стирол та їх гомологи. Ці смоли характеризуються порівняно високою термостійкістю, адгезійними властивостями та хімічною стійкістю.

ВИСНОВКИ

Через близькість температур кипіння індена та кумарону їх не розділюють, а використовують разом. Полімеризацію можливо провести по іонному та радикальному механізму.

Якість інден-кумаронових смол залежить від кількості та природи каталізатора, фракційного складу сировини, температури та тривалості процесу.

Для одержання інден-кумаронових смол з високими температурами розм'якшення необхідно проводити попереднє оброблення сировини для осушення і видалення піридинових основ, що дозволяє зменшити втрату каталізатора та збільшити вихід і температуру розм'якшення інден-кумаронових смол.

Перед полімеризацією доцільно застосовувати концентрування ненасичених сполук внаслідок відгонки порівняно вузьких фракцій з вихідної інден-кумаронової фракції (орієнтовно 140-190 °С).

При використанні $TiCl_4$ у процесі одержання інден-кумаронових смол вдається отримати зразки, що характеризуються високими показниками виходу і температури розм'якшення. Оптимальними умовами є: каталізатор - $TiCl_4$ – 3 %, температура – 40 °С, час – 40 хв.

Використання кислотних каталізаторів Фріделя-Крафтса у процесі іонної полімеризації пов'язано з необхідністю підготовки сировини та видаленням каталізатору із реакційної маси після закінчення процесу.

Усі операції по підготовки сировини та нейтралізації продуктів полімеризації супроводжуються утворенням стічних вод, відпрацьованих розчинів та відходів виробництва.

Способом отримання полімерних смол, які не викликають утворення відходів, є процес радикальної полімеризації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Spravochnik koksohimika, tom 3. Ulavlivanje i pererabotka himicheskikh produktov koksovaniya / E.T. Kovaleva. – Harkov: Izdatelskij Dom «INZhEK», 2009. – 432 с.
2. Gogoleva T.Ya. Himiya i tehnologiya pererabotki kamennougolnoj smoly. / T.Ya. Gogoleva, V.I. Shustikov. – Moskva: Metallurgiya, 1992. – 256 с.
3. Belonozhko A.M. Novye proizvodstva i produkty koksohimicheskoy promyshlennosti / A.M. Belonozhko – Moskva: Metallurgiya, 1977. – 256 с.
4. Lazorin S.N. Proizvodstvo syrogo benzola / S.N. Lazorin, E.I. Stecenko. – Kiev: Tehnika, 1969. – 221 с.
5. Makarov G.N. Himicheskaya tehnologiya tverdyh goryuchih iskopaemyh. / G.N. Makarov, G.D. Harlampovich – Moskva: Himiya, 1986. – 496 с.
6. Братичак, М.М. Хімія та технологія вугілля / М.М. Братинчак, С.В. Пиш'єв, М.І. Рудкевич, – Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2006. – 272 с.
7. Sabirova, T.M. Osnovy tehnologii ulavlivaniya i pererabotki himicheskikh produktov koksovaniya / T.M. Sabirova. – Ekaterburg: Izdatelstvo Uralskogo universiteta, 2018. – 150 с.
8. Sokolov, V.Z. Inden-kumaronovye smoly/ V.Z. Sokolov. – M.: Metallurgiya, 1978. – 216 с.
9. Kolyandr, L.Ya. Ob organizacii proizvodstva inden-kumaronovyh smol metodom radikalnoj polimerizacii / L.Ya. Kolyandr, V.S. Andreeva, N. I. Kovaleva i dr.// Koks i himiya. – 1984. - № 6. – С. 29-34.
10. Kolyandr, L.Ya. Issledovanie processa polucheniya termoplastichnyh smol iz koksohimicheskogo syrya metodom radikalnoj polimerizacii / L.Ya. Kolyandr, V.S. Andreeva, N. I. Kovaleva – Himicheskaya tehnologiya. – 1982. - № 3. – С. 14-17.
11. Vorobev, V.A. Tehnologiya polimerov / V.A. Vorobev, R.A. Andrianov. – M.: Vysshaya shkola, 1980. – 304 с.

12. Kolyandr, L.Ya. Sovershenstvovanie processa polucheniya inden-kumaronovyh smol / L.Ya. Kolyandr // Koks i himiya. – 1980. - № 9. – С. 31-33.
13. A.S. 806691 SSSR. Sposob polucheniya polimernoj smoly / L.Ya. Kolyandr, V.I. Shustikov, V.S. Andreev i dr. Opubl. VI. – 1981. - № 7.
14. Пиш'єв, С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никульшина, З.Я. Гнатів // УглеХимический журнал. -2014. - № 5. – С. 41-48.
15. Пиш'єв, С.В. Використання інден-кумаронової смоли для одержання модифікованих бітумів, емульсій та тонкощарових емульсійно-мінеральних дорожніх покриттів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, С.Й. Солодкий, Ю.В. Сідун // УглеХимический журнал. -2015. - № 1-2. – С. 36-43.
16. Пиш'єв С.В. Використання інден-кумаронової смоли для модифікування нафтових бітумів/ С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Т.М. Коваль // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VII міжн. наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р. : зб. тез. доп. –Л., 2014. – С. 96.
17. Пиш'єв С.В. Вплив інден-кумаронової смоли та KRATON D 1192 на властивості модифікованих ними бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Н.В. Данилів, Ю.В. Сідун // Всеукраїнська наукова конференція "Наукова Україна", 25 травня 2015 р. : зб. матер. – Д., 2015. – С. 289-291.
18. Бондарева, Є.О. Вивчення впливу інден-кумаронової смоли на властивості алкідних покриттів / Є.О. Бондарева, Г.Я. Ярцун, Ю.М. Пушкарьов // Труды Одесского политехнического университета. 2009. – вур. 1(31). – С. 160-163.

ДОДАТКИ

Звіт подібності

метадані

Назва організації
STATE UNIVERSITY OF ECONOMICS AND TECHNOLOGY

Заголовок
Ткач Олександр Данилович

Автор
Науковий керівник / Експерт
Ткач Олександр Данилович Шмельцер К.О.

Підрозділ
STATE UNIVERSITY OF ECONOMICS AND TECHNOLOGY

Обсяг знайдених подібностей

Коефіцієнт подібності визначає, який відсоток тексту по відношенню до загального обсягу тексту було знайдено в різних джерелах. Зверніть увагу, що високі значення коефіцієнта не автоматично означають плагіат. Звіт має аналізувати компетентна / уповноважена особа.



Тривога

У цьому розділі ви знайдете інформацію щодо текстових спотворень. Ці спотворення в тексті можуть говорити про МОЖЛИВІ маніпуляції в тексті. Спотворення в тексті можуть мати навмисний характер, але частіше характер технічних помилок при конвертації документа та його збереженні, тому ми рекомендуємо вам підходити до аналізу цього модуля відповідально. У разі виникнення запитань, просимо звертатися до нашої служби підтримки.

Заміна букв	Ⓜ	7
Інтервали	A→	0
Мікропробіли	␣	0
Білі знаки	␣	0
Парафрази (SmartMarks)	Ⓜ	39

Подібності за списком джерел

Нижче наведений список джерел. В цьому списку є джерела із різних баз даних. Копір тексту означає в якому джерелі він був знайдений. Ці джерела і значення Коефіцієнту Подібності не відображають прямого плагіату. Необхідно відкрити кожне джерело і проаналізувати зміст і правильність оформлення джерела.

10 найдовших фраз

Копір тексту

ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР	НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА URL (НАЗВА БАЗИ)	КІЛЬКІСТЬ ЦЕНТРИВІВ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
1	Малиновська_MKP.docx 6/9/2020 National University "Lviv Polytechnika" (NULP2)	49 0.39 %
2	Малиновська_MKP.docx 6/9/2020 National University "Lviv Polytechnika" (NULP2)	35 0.26 %

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

ДОВІДКА

про підготовку здобувача вищої освіти

Ткача Олександра Даниловича
(прізвище, ім'я та по-батькові)

Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
(шифр, назва)

Назва кваліфікаційної роботи Кваліфікаційна бакалаврська робота

Тема кваліфікаційної роботи «Аналіз технології виробництва інден-
кумаронових смол з точки зору екологічності»

Керівник кваліфікаційної роботи: к.х.н., доцент Кормер М.В.
(посада, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

Оцінки по розділах роботи

№ з/п	Найменування розділу проекту (роботи)	Консультант	Зараховано / не зараховано	Дата	Підпис консультанта	Примітка
1	Аналітична частина	Кормер М.В.	зараховано 93/А	13.05.25	Кормер	
2	Основна частина	Кормер М.В.	зараховано 93/А	02.05.25	Кормер	
3						
4						

Завідувач кафедри

Sella
(підпис)

К.О. Шмельцер .
(ініціали, прізвище)

« 16 » 05 2025 р.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
 НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
 Кафедра Хімічних технологій та інженерії

**ВІДГУК КЕРІВНИКА НА
 БАКАЛАВРСЬКУ КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ**

Здобувача вищої освіти Ткача Олександра Даниловича
 (прізвище, ім'я та по-батькові)

групи ХТ-21

Тема кваліфікаційної бакалаврської роботи

Аналіз технології виробництва інден-кумаронових смол з точки зору екологічності

Обсяг пояснювальної записки і графічної частини:

пояснювальна записка	<u>72;</u>
таблиць	<u>14;</u>
схем і рисунків	<u>10;</u>
листів графічної частини(демонстраційного матеріалу)	<u>-.</u>

Якісні відмінності кваліфікаційної бакалаврської роботи

Кваліфікаційна бакалаврська робота присвячена отриманню інден-кумаронових смол на основі смолоутворюючих сполук СБ-II. У роботі показано що полімеризацію індену та кумарону можливо провести по іонному та радикальному механізму та якість інден-кумаронових смол залежить від кількості та природи каталізатора, фракційного складу сировини, температури та тривалості процесу. Також проаналізовано, що використання кислотних каталізаторів Фриделя-Крафтса у процесі іонної полімеризації пов'язано з необхідністю підготовки сировини та видаленням каталізатору із реакційної маси після закінчення процесу. Усі операції по підготовки сировини та нейтралізації продуктів полімеризації супроводжуються утворенням стічних вод, відпрацьованих розчинів та відходів виробництва. Способом отримання полімерних смол, які не викликають утворення відходів є процес радикальної полімеризації. Крім того радикальна полімеризація підвищує якість смол, переважно це впливає на їх колір та температуру розм'якшення.

Недоліки кваліфікаційної бакалаврської роботи

*Є й деякі несуттєві недоліки у роботі переважно у оформленні роботи
Присутні стилістичні помилки у технічній термінології, однак це у цілому не
впливає на якість кваліфікаційної бакалаврської роботи*

Характеристика загальної, спеціальної і виробничої підготовки автора кваліфікаційної бакалаврської роботи ступінь самостійності виконання,

Здобувач вищої освіти Ткач О.Д. дуже добре зробив детальний аналіз проблеми, правильно сформулював висновки, та виявив гарні навички роботи з теоретичними матеріалами.

Робота виконано самостійно. Здобувач обробив необхідну кількість матеріалу, щоб повністю розкрити тему на достатньому рівні

Графік виконання роботи дотримувався неухильно

Можливість використання кваліфікаційної бакалаврської роботи

Робота відповідає вимогам, що висуваються до випускних робіт на освітньо-кваліфікаційному рівні бакалавра може бути допущена до захисту на засіданні ЕК.

Оцінка кваліфікаційної бакалаврської роботи

зараховано 92/А

Керівник Кормер Марина Віталіївна

(прізвище, ім'я та по-батькові)

к.х.н., доцент

(посада, науковий ступінь, вчене звання)


(підпис)

« 17 » 06 2025 р.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
 НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
 Кафедра Хімічних технологій та інженерії

РЕЦЕНЗІЯ

на кваліфікаційну бакалаврську роботу

Здобувача вищої освіти Ткача Олександра Даниловича

(прізвище, ім'я та по-батькові)

групи ХТ-21
Тема кваліфікаційної бакалаврської роботи
<i>Аналіз технології виробництва інден-кумаронових смол з точки зору екологічності</i>
Тема спеціальної частини кваліфікаційної бакалаврської роботи
Переваги кваліфікаційної бакалаврської роботи
<i>Робота виконана у відповідності до завдання, в повному обсязі у встановлений термін. Мета роботи – порівняльна характеристика методів полімеризації з метою отримання інден-кумаронових смол. Здобувачем проведено літературний огляд, порівняльна характеристика та аналіз існуючих технологічних схем полімеризації смолоутворюючих компонентів сирого бензолу II. Детально проведений аналіз різних методів полімеризації, показано, що усі операції по підготовки сировини та нейтралізації продуктів полімеризації супроводжуються утворенням стічних вод, відпрацьованих розчинів та відходів виробництва. Способом отримання полімерних смол, які не викликають утворення відходів є процес радикальної полімеризації.</i>
Недоліки кваліфікаційної бакалаврської роботи
<i>Суттєвих недоліків у роботі немає., можна відмітити лише деякі стилістичні помилки у технічній термінології</i>
Рекомендації:
<i>Кваліфікаційна робота Ткача О.Д. задовольняє вимогам, які пред'являються до кваліфікаційних бакалаврських робіт може бути допущена до захисту на засіданні ЕК та заслуговує оцінку зараховано 92/А</i>
Рецензент <i>Гесна Наталія Анатоліївна</i>
(прізвище, ім'я та по-батькові)

Гесна Наталія Анатоліївна
 (посада, науковий ступінь, вчене звання)

Гесна
 (підпис)

Д О В І Д К А
про перевірку тексту роботи програмно-технічними засобами

Текст (вибрати необхідне):

- кваліфікаційної роботи;
 навчальної/наукової праці;
 наукових матеріалів

Аналіз технології виробництва інден-кумаронових смол з точки зору екологічності
(назва)

автором/авторами або виконавцем якої є:

Ткач Олександр Данилович
(ПІБ)

кафедра Хімічних технологій та інженерії
(структурний підрозділ, кафедра, лабораторія)

обсягом 64 сторінок друкованого тексту перевірено програмно-технічним засобом «StrikePlagiarizm.com».

Рівень оригінальності становить 3,83 % (КП 1)

При перевірці посилань програмою визначено окремі співпадіння із:

- власними публікаціями;
 термінологією;
 посиланнями на літературу, праці вчених;
 посиланнями на законодавство;
 загальноживаними фразами.

Матеріали було розглянуто та рекомендовано до захисту в ЕК
(подальшого розгляду, друку, опублікування)
на засіданні кафедри Хімічних технологій та інженерії
(структурний підрозділ, кафедра, лабораторія)

Навчально-наукового технологічного інституту Державного університету економіки і технологій від «13»червня 2025 р. протокол № 16.

Керівник підрозділу


(підпис)

К. ШМЕЛЬЦЕР

Дата «13»червня 2025р.

ЗГОДА здобувача(чки) освіти Державного університету економіки і технологій
про перевірку кваліфікаційної роботи на прояви академічного плагіату
та розміщення в Репозитарії ДУЕТ

Я, Ткач Олександр Данилович, підтримую політику Державного університету економіки і технологій з академічної доброчесності і відкритого доступу. Стверджую, що кваліфікаційна магістерська (бакалаврська) робота (назва роботи повністю) виконана самостійно та не містить академічного плагіату. Я не надавав(ла) і не одержував(ла) недозволену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело.

Із чинним Положенням про запобігання та виявлення академічного плагіату в роботах здобувачів вищої освіти Державного університету економіки і технологій ознайомлений(а). Чітко усвідомлюю, що в разі виявлення у кваліфікаційній роботі порушення норм академічної доброчесності робота не допускається до захисту або оцінюється незадовільно.

Також я поінформований(на), що відповідно до пункту 5.8 «Положення про Репозитарій (електронну базу даних) Державного університету економіки і технологій» згадана робота буде розміщена в Електронному архіві Університету (Репозитарії ДУЕТ) та ознайомлений(на) з умовами такого розміщення.

17.06.2025 р.



О. ТКАЧ

**Декларація
про дотримання академічної доброчесності
під час написання курсової/кваліфікаційної роботи
здобувачем вищої освіти
Державного університету економіки і технологій**

Я, Ткач Олександр Данилович, здобувач IV курсу, групи ХТ-21 Державного університету економіки і технологій розумію і підтримую політику закладу з академічної доброчесності. Я не надавала і не одержувала заборонену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текст в інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

16.06.2025



О.ТКАЧ