



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242026
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
G 01 N 27/04

{22} Přihlášeno 16 10 84

{21} {PV 7846-84}

{40} Zveřejněno 22 03 85

{45} Vydáno 15 09 87

{75}

Autor vynálezu

SMRČKA JINDŘICH ing.; KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE;
ŠIMS A VLADIMÍR ing., HEŘMANŮV MĚSTEC

{54} Způsob kontroly a řízení přípravy zahušťovaných fenolformaldehydových rezolů

1

Vynález se týká způsobu kontroly a řízení přípravy zahušťovaných fenolformaldehydových rezolů na základně kontinuálního a/nebo diskontinuálního měření odporu reakční směsi vůči střídavému elektrickému proudu během oddestilování těkavých podílů s ukončením destilace při charakteristické změně hodnot odporu.

Zahušťované rezoly, připravené nejčastěji z fenolu a formaldehydu, se používají jako pojiva pro brusné či brzdové materiály nebo jako pojiva pro přípravu slévarenských jader a forem buďto nemodifikované, nebo modifikované různými komponentami (A. Knopl, W. Scheib: Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag Berlin, 1979).

Zahušťované rezoly se nejčastěji připravují kondenzací fenolu nebo jeho homologů s formaldehydem za katalytického účinku hydroxidů nebo solí alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo kyslíčnicku hořečnatého buď nemodifikované, nebo modifikované některými dalšími látkami (např. močovinou, sacharózou, polyamidy apod.) se zahuštěním, tj. oddestilování části těkavých podílů (vody a fenolu) na sušinu obvykle 70 až 80 % hmot. Zahušťování se provádí obvykle za sníženého tlaku a průběh zahušťování a jeho ukončení se kontroluje

2

na základě laboratorní analýzy odebraných vzorků reakční směsi.

Nejčastěji se stanovuje viskozita, případně sušina rezolu v laboratoři. I když způsob stanovení není náročný, vyžaduje delší dobu, po kterou je nutno zahušťování přerušovat pro odběr vzorků a po dobu stanovení sledovaných veličin.

Jak bylo nyní zjištěno, lze uvedené nedostatky odstranit postupem podle předloženého vynálezu, jehož předmětem je způsob kontroly a řízení přípravy zahušťovaných fenolformaldehydových rezolů kontinuálním a/nebo diskontinuálním sledováním elektrické vodivosti reakční směsi. Podstata vynálezu spočívá v tom, že během zahušťování se měří odpor reakční směsi elektrickým střídavým proudem o kmitočtu 20 až 400 Hz a napětí nejvýše 10 V, přičemž při kontinuálním sledování se zahušťování ukončí nejdříve v době τ_k , po kterou nejméně v 10 minutovém intervalu měření platí vztah

$$\frac{1}{a \cdot R_{k-1}} - \frac{1}{a \cdot R_k} \geq 0, \\ \tau_k - \tau_{k-1}$$

kde

R_k (ohm) je odpor v době τ_k (h),
 R_{k-1} (ohm) je odpor v době τ_{k-1} (h),
 a — je součinitel vyjádřený vztahem

$$a = \frac{1}{1 + \alpha \Delta T}$$

kde

ΔT (K) je odchylka teploty reakčního média při měření v době τ_k od požadované teploty reakce,

α — je teplotní koeficient elektrického odporu a při diskontinuálním sledování elektrické vodivosti periodicky odebíraných vzorků při 20 °C se zahušťování ukončí po dosažení konečné hodnoty měrné elektrické vodivosti vypočtené z experimentálně zjištěné funkční závislosti.

Podle tohoto vynálezu se dosahuje proti známým způsobům řady výhod. Průběh reakce se kontroluje plynule čidlem umístěným v reaktoru. Není nutné otevírat reaktor pro odběr vzorků a jejich laboratorní hodnocení. Výsledky jsou k dispozici kdykoliv během zahušťování rezolu a okamžitě je možno zahušťování ukončit buď při dosažení specifické vodivosti (odporu) podle předem experimentálně stanovené závislosti na technologické veličině, nebo dojde-li ke změně průběhu vodivosti (odporu) ukončením destilace těkavých podílů, zejména vody a fenolu.

Podle tohoto vynálezu se při řízení zahušťování rezolů postupuje obvykle tak, že v reaktoru je umístěno čidlo měřící elektrický odpor, které umožňuje plynulé měření odporu, resp. jeho změnu reakčního média ve fázi zahušťování rezolu. Během oddestilování těkavých podílů, tvořených zejména vodou a fenolem, příp. dalšími nízkomolekulárními látkami za sníženého tlaku, se zvyšuje bod varu reakční směsi. Při zahušťování dochází ke změně elektrického odporu (vodivosti) reakční směsi způsobené:

- a) zmenšováním odporu při zahřívání směsi
- b) zvětšováním odporu oddestilováním vody a fenolu.

Výsledkem těchto dvou protichůdných jevů je vzrůst odporu (zmenšení vodivosti) během oddestilování těkavých podílů až do okamžiku, kdy podstatný podíl těkavých složek oddestiluje. Pak odpor reakční směsi začne klesat a zahušťování rezolu je ukončeno. Přičemž pro čas τ_k nejméně 10 minut platí uvedený vztah. Teplotní koeficient elektrického odporu α lze při hodnotách ΔT do 25 K považovat za konstantní, přičemž jeho hodnota závisí na typu pryskyřice. V případě fenolformaldehydových rezolů je $\alpha = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Pokud ΔT je menší než 3 K, lze považovat součinitel a , kte-

rý koriguje vliv teploty na elektrický odpor reakční směsi, za rovný 1,00.

Při diskontinuálním měření vodivosti se tato sleduje odděleně od výrobního zařízení ve vzorcích reakční směsi při teplotě na stejnou teplotu (s výhodou na 20 °C). Oddestilování těkavých podílů je ukončeno po dosažení požadované vodivosti, jejíž závislost na sušině rezolu byla stanovena experimentálně.

Zahušťování probíhá v reaktoru, ve kterém je umístěno čidlo měřící elektrický odpor, které se skládá z dvojice koaxiálních válcových elektrod zafixovaných v konstantní vzdálenosti. Materiál elektrod je volen tak, aby vzdoroval korozivnímu prostředí reakční směsi. Toto uspořádání umožňuje měření i v případě, že reakční směs je heterogenní.

K měření elektrického odporu a sledování jeho změn lze s výhodou použít liniového kompenzačního zapisovače s vysílacím potenciometrem, jehož vstup vyhovuje předpisům jiskrové bezpečnosti (ČSN 34 1499) pro SNV I. Lze za stejných podmínek užít i číslicového milivoltmetru s převodníkem na měření odporu. Při zařazení digitálního měřicího zařízení je možný přenos informace na dálku a další její zpracování v měřicí ústředně nebo ji lze použít jako vstup do vyhodnocovací části řídicího počítače.

Navržený postup kontroly a řízení přípravy zahušťovaných rezolů je doložen následujícími příklady provedení.

Příklad 1

Do reaktoru o objemu 25 l se předloží 9,4 kg fenolu, 10,7 kg 35% formaldehydu a 1,44 kg pasty obsahující 0,1 kg MgO ve vodě. Po provedené kondenzaci při teplotě 50 až 70 °C se započne s oddestilováním těkavých podílů. V reaktoru je umístěno čidlo pro měření elektrického odporu reakční směsi sestávající z dvojice koaxiálních elektrod tak, aby bylo trvale ponořeno do reakční směsi. Elektrody jsou vyrobeny z nerezavějící oceli, vnější válec má vnitřní světllost 39 mm, vnitřní válec má vnější průměr 29 mm, střední vzdálenost mezi stěnami válců je 5 mm. Mezi elektrodami se měří odpor reakční směsi elektrickým proudem o kmitočtu 50 Hz a napětí nejvýše 8 V. Měřené hodnoty odporu se plynule zapisují na liniovém zapisovači a odečítají se v intervalu 0,1 hod. V tab. 1 jsou uvedeny naměřené a zpracované hodnoty. Během oddestilování těkavých podílů je tlak v reaktoru snížen na hodnotu 20 kPa, oddestilování probíhá při teplotě 74 ± 2 °C.

Reakci je možno ukončit v době $\tau_k = 1,5$ hod. Korekční faktor a , vzhledem k dobré regulaci teploty, byl považován $a = 1$.

Tabulka 1

čas (h) τ_k	R_k (ohm)	$\frac{1}{R_k} \cdot 10^3$ (S)	$\frac{1}{a \cdot R_{k-1}}$	$\frac{1}{a \cdot R_k}$
			$\tau_k - \tau_{k-1} \cdot 10^2$ (S · h ⁻¹)	
0	55,0	18,2	—	—
0,1	55,5	18,0	2	2
0,2	56,0	17,9	1	1
0,3	56,5	17,7	2	2
0,4	57,0	17,5	2	2
0,5	58,0	17,2	3	3
0,6	59,0	16,9	3	3
0,7	61,0	16,4	5	5
0,8	65,0	15,4	10	10
0,9	72,0	13,9	15	15
1,0	80,0	12,5	14	14
1,1	94,0	10,6	19	19
1,2	115,0	8,7	19	19
1,3	140,0	7,1	16	16
1,4	120,0	8,3	-12	-12
1,5	92,0	10,8	-25	-25

Příklad 2

V reaktoru o obsahu 100 l je provedena kondenzace 40 kg fenolu, 43,6 kg 35% formaldehydu a 3 kg 40% NaOH po dobu 3 hod. při 60 °C. Po ukončení kondenzace se započne s oddestilováním těkavých podílů při tlaku cca 20 kPa a teplotě v rozmezí 72 až 75 °C. Požadovaná hodnota sušiny je 72 % hmot. Během destilace jsou v 15minutových intervalech odebírány vzorky a je měřena jejich specifická elektrická vodivost přístrojem ORIVOHM při teplotě 25 °C v laboratoři.

Při teplotě měření se pohybuje specifická elektrická vodivost reakční směsi v závislosti na sušině v mezích, které vyjadřuje vztah:

$$\gamma(\mu\text{Scm}^{-1}) = [20,89 - 0,26 q (\% \text{ hmot.})]^3$$

kde

γ — je specifická elektrická vodivost
 q — je sušina rezolu v % hmot.

Korekční koeficient pro tuto závislost byl zjištěn $a = 0,9905$.

Po dosažení hodnoty $8,8 \mu\text{m cm}^{-1}$ specifické elektrické vodivosti je destilace těkavých složek ukončena, což odpovídá hodnotě 72,25 % hmot. sušiny rezolu.

Odebraný vzorek byl analyzován na obsah sušiny klasickým postupem a zjištěná hodnota byla 72,4 % hmot.

Příklad 3

V baňce o obsahu 2,5 l byla provedena kondenzace 800 g fenolu, 926,6 g 38,9% formaldehydu a 217,5 g suspenze vápenného hydrátu ve vodě (17,5 g hydrátu na 200 gramů vody) po dobu 30 minut při 90 °C. Po ukončení kondenzace byla reakční směs ochlazená na 65 °C a za tlaku 20 až 40 kPa byla oddestilována voda. Během oddestilování byl měřen odpor reakční směsi pomocí paralelních elektrod z nerezové oceli vzdálených 1 cm a přístroje ORIVOHM. Odečtení hodnoty odporu i zpracované hodnoty uvádí tab. 2. V době, kdy hodnota výrazu

$$\frac{1}{a \cdot R_{k-1}} - \frac{1}{a \cdot R_k} \cdot \tau_k - \tau_{k-1}$$

dosáhla negativních hodnot, tj. po 90 minutách byla destilace ukončena a produkt naředěn 100 g etanolu.

Požadovaná sušina rezolu byla $73 \pm 0,5$ proc. hmot., dosaženo bylo sušiny 73,45 % hmot.

Tabulka 2

čas (h) τ_k	R_k (ohm)	$\frac{1}{R_k} \cdot 10^6$ (S)	$\frac{1}{a R_{k-1}} - \frac{1}{a R_k} \cdot 10^6$ $\tau_k - \tau_{k-1}$
0	3 900	256	0
0,25	4 000	250	24
0,50	4 200	238	48
0,75	5 300	189	196
1,00	7 300	137	212
1,25	10 000	100	144
1,42	12 200	82	106
1,50	11 700	85	-38

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob kontroly a řízení přípravy zahušťovaných fenolformaldehydových rezolů sledováním elektrické vodivosti reakční směsi, vyznačující se tím, že během zahušťování se měří odpor reakční směsi elektrickým střídavým proudem o kmitočtu 20 až 400 Hz a napětí nejvýše 10 V, přičemž při kontinuálním sledování se zahušťování ukončí nejdříve v době τ_k , po kterou v alespoň 10minutovém intervalu měření platí vztah

$$\frac{1}{a \cdot R_{k-1}} - \frac{1}{a \cdot R_k} \geq 0,$$

$$\tau_k - \tau_{k-1}$$

kde

R_k (ohm) je odpor v době τ_k (h),

R_{k-1} (ohm) je odpor v době τ_{k-1} (h),

a je součinitel vyjádřený vztahem

$$a = \frac{1}{1 + \alpha \Delta T}$$

kde

T (K) je odchylka teploty reakčního média při měření v době τ_k od požadované teploty reakce,

α je teplotní koeficient elektrického odporu

a při diskontinuálním sledování elektrické vodivosti periodicky odebíraných vzorků při 20 °C se zahušťování ukončí po dosažení konečné hodnoty měrné elektrické vodivosti vypočtené z experimentálně zjištěné funkční závislosti.