«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»
https://makston-engineering.ru/

MASTER

Discipline: dimethylsulfoxide, PAN, acrylonitrile copolymerization, carbon fiber

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv Sign.
Date: 05.05.2016
Date: 17.02.2023 ОБНОВЛЕНО

Исходные данные к базовому проекту на процесс сополимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде

Содержание

1. Введение. Собственные ПАН прекурсоры – основа технологической безопасности при выпуске углеволокна

2. Сополимеризация акрилонитрила в диметилсульфоксиде

3. BFD и PFD схемы. Материальный баланс.

4. Качество сырья, растворителей и реагентов

5. Операционные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде (в границах установки)

6. Капитальные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде (в границах установки)

Сокращения.

АН – акрилонитрил

ПАН – полиакрилонитрил

УВ – углеродное волокно (только на основе ПАН)

ИК – итаконовая кислота

МК – метакриловая кислота

АК – акриловая кислота

МА – метилакрилат

ММА – метилметакрилат

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

АИБН – азо(бис) изобутиронитрил

ИПС – изопропиловый спирт

ДИПЭ – диизопропиловый эфир

ММР – молекулярно – массовое распределение

ОЗХ – общезаводское хозяйство

Приложения.

Приложение 1. Техническое задание Заказчика.

Приложение 2. PFD схемы процесса сополимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде.

Приложение 3. Качественные характеристики: сырья, сополимеров, реагентов, химикатов, энергоресурсов.

1. Введение. Собственные ПАН прекурсоры – основа технологической безопасности при выпуске углеволокна

1.1 Представленный отчет является концептуальным анализом технологий сополимеризации акрилонитрила в различных растворителях используемых в практике мировых лидеров, выпускающих углеродное волокно.

Техническое задание Заказчика предполагало выпуск отчетов в четырех частях:

Часть 1. Сополимеризация в водном растворе роданида натрия https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n14k

Часть 2. Сополимеризация акрилонитрила в диметилформамиде https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n13k

Часть 3. Сополимеризация акрилонитрила в диметилсульфоксиде https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n12k

Часть 4. Сводное описание процессов с дополнениями по производителям ПАН прекурсоров, используемыми растворителям, долям компании на рынке углеволокна https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n11k

1.2 Возможность использование полиакрилонитрила в качестве прекурсора для получения углеродного волокна было установлено в 1959 году. Исследования проводились во многих лабораториях, поэтому выяснить приоритетность какой-либо из них не представляется возможным, в том числе и по причинам не публичности этих исследований. Для получения УВ, помимо ПАН, используются: целлюлозные волокна, каменноугольный пек, акриловые полимеры, полифенолы, полиацетилен, но доля УВ на основе перечисленных прекурсоров менее значительна.

1.3 Растворители, используемые при полимеризации, делятся на две группы:

- неорганические (роданид натрия, хлорид цинка, слабый раствор азотной кислоты, гипохлорит натрия, бромид лития)
- органические (диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), этиленкарбонат).

Роданид натрия, хлорид цинка ДМФА, и ДМСО являются типовыми, а остальные редко используются.

1.4 Сомономеры, используемые при полимеризации, делятся на две группы:

- нейтральные (метилакрилат, винилацетат, метилметакрилат). Количество любого из них, как правило, не превышает 3% масс, но известны вариации до 6-9% масс.
- кислотные (метакриловая кислота, акриловая кислота, итаконовая кислота, п-стиролсульфонат натрия, металлилсульфонат натрия, натрия п-сульфофенил ме-

тал-лиловый эфир). Количество любого из них, как правило, не превышает 1% масс, но известны вариации до 3% масс.

Приведены типовые сомономеры, количество редко используемых в несколько раз больше.

1.5 Углеродные волокна, а соответственно и ПАН-прекурсоры, входят в перечень продукции двойного назначения, что зафиксировано в Резолюции Совета Безопасности ООН №1540, Регламенте Совета ЕС № 428/2009 и ряде других документов. Наличие собственного производства ПАН сополимеров, являющихся прекурсорами для производства УВ исключает эту зависимость.

1.6 Производители ПАН прекурсоров, используемые растворители, доля компании на рынке углеволокна, **Таблица 2, Часть 4**. Сводное описание процессов сополимеризации в растворах: роданида натрия, ДМСО, ДМФА https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n11k

2. Сополимеризация акрилонитрила в диметилсульфоксиде.

Описание процесса является максимально сокращенной копией с действующего руководства по эксплуатации, мы сохранили оригинальный перевод, который иногда отступает от норм русского языка.

2 A Сополимеризация акрилонитрила в диметилсульфоксиде имеет оформление, как для непрерывного, так и для периодического процесса.

Основными преимуществами непрерывного процесса являются:

- усреднение состава полимера от начала и до конца времени пребывания в реакторе полимеризации;
- молекулярный вес легко контролируется
- более высокая экономическая эффективность процесса
- меньше бракованного продукта.

Что совершенно не отменяет востребованности периодического процесса при малых мощностях или при производстве редких марок ПАН.

2 B Согласно ТЗ описание процесса представлено для непрерывного производства. Установка сополимеризации акрилонитрила включает следующие секции:

- Секция подготовки мономеров и растворителя
- Секция приготовления реакционной смеси
- Секция полимеризации (с получением прядильного раствора)
- Секция демономеризации прядильного раствора
- Секция подготовки прядильного раствора к формованию (не рассматривается).

2 С ДМСО является достаточно полярным растворителем, в отличии от ДМФА и деминерализованная вода добавляется не более 5%, превышение приводит к гелеобразованию и чрезмерному повышении.

2.1 Секция подготовки мономеров и растворителя. Буферные емкости жидких мономеров, а также контейнеры с порошковыми компонентами и добавками находятся на верхнем уровне производственного здания. Жидкие компоненты перекачиваются в буферные емкости со склада хранения, сухие компоненты поднимаются на верхний уровень производственного здания с помощью лифта.

Подача катализатора полимеризации предусматривается в смеситель, расход определяется с помощью насоса дозатора. Использование перекиси бензоила актуально, в отношении импортозамещения и оптимизации цен на реагенты. Количества катализатора АИБН на 5-10% больше, чем расходуется при работе с ДМФА.

Использование персульфата калия, сульфитов и бисульфитов натрия в комплексе с сульфатом железа двухвалентным, как окислительно-восстановительные системы для полимеризации АН в растворителях ДМФА и ДМСО позволяет легко контролировать молекулярный вес получаемого полимера. А также для регулирования молекулярного веса используется тиогликолевая кислота, а также второй регулятор молекулярного веса – изопропиловый спирт.

Примечание: При использовании в качестве катализатора АИБН, температура в реакторе выше чем при использовании персульфата калия, сульфитов и бисульфитов натрия в комплексе с сульфатом железа двухвалентным. Если рецептура полимера не позволяет повысить температуру в реакторе, то выбираются окислительно-восстановительные системы.

2.2 Секция приготовления реакционной смеси. Водный раствор, содержащий 95% диметилсульфоксида, приготавливается в отдельной емкости из свежего и рециклового диметилсульфоксида (рецикловый от стадии получения нити) и деминерализованной воды. Циркуляция в емкости постоянная через водяной холодильник для поддержания температуры 20-30°С. Охлажденный раствор подается в три смесителя для растворения итаконовой кислоты, азодикарбонамида и тиогликолевой кислоты и изопропилового спирта.

Примечание: ДМСО с концентрацией 99.5%, как свежий, так и регенерированный обязательно фильтруется на полипропиленовом фильтре. Допускается концентрация регенерированного ДМСО не выше 99.0-99.3%, так как, расход растворителя

довольно значительный и свежий ДМСО компенсирует недостаток концентрации регенерированного.

Дозирование итаконовой кислоты, инициатора полимеризации, регулятора молекулярного веса производится в смесители только при наличии регламентного уровня растворителя, для исключения колебаний концентраций.

Жидкие мономеры дозируются в соответствии выбранной рецептурой, изопропиловый спирт дозируется с коррекцией по тиогликолевой кислоте.

В смесителе приготовления реакционной массы перемешиваются свежие и циркуляционные мономеры, после фильтрации, свежий водный раствор диметилсульфоксида, АИБН, изопропиловый спирт и тиогликолевая кислота, либо сульфиты, тиосульфаты, как указано выше.

Емкости приготовления реакционной массы и раствора диметилсульфоксида работают под азотом с давлением 0.1-0.2 бар, при температуре 23-25°С

Смеситель, оборудован мешалкой, имеет один внешний контур через выносной теплообменник охлаждаемый оборотной водой, циркуляция реакционной смеси осуществляется насосом, этот же насос производит подачу реакционной смеси в реактор полимеризации. Если оборотной воды недостаточно для теплосъема, она может быть заменена захоложенной водой. При пуске охлаждающая вода заменяется горячей водой или паровым конденсатом.

Реакционная смесь из смесителя реакционной массы самотёком отправляется в нижней часть реактора полимеризации.

2.3 Секция полимеризации (с получением прядильного раствора)

На производстве предусмотрено несколько реакторов полимеризации, которые имеют разные объемы, что позволяет:

- снизить мощность при снижении спроса на конечный продукт

- снизить или увеличить время пребывания в реакторе, т.е. варьировать степенью конверсии, что позволяет регулировать качество получаемого продукта

Увеличение степени конверсии приводит к получению разветвлённого полимера с широким распределением молекулярного веса, что отрицательно влияет на прочность получаемого волокна.

Реакционная смесь из смесителя, **п.2.2** подается насосом в нижнюю часть реактора с коррекцией по расходу и уровню в реакторе. Температура в реакторе полимеризации 50-80°С. Реактор работает под азотной подушкой, давление азота регулируется парой клапанов, один их них на подаче азота, а второй на сбросе в контур ней-

трализации абгазов. Давление в реакторе 0.3-0.8 бар, что определяется давлением насыщенных паров мономеров и растворителя и поддерживается подачей азота. Объем реактора рассчитывается для времени пребывания до 5.0-10.0 ч, время при котором конверсия достигает 50-70%.

Примечание: Некоторые производители, эксплуатируют свои установки в периодическом режиме с конверсией в реакторе больше 90-95%, получая полимеры с очень высокой молекулярной массы, но оставшиеся мономеры после демономеризации не возвращают в процессе.

Реакция полимеризации протекает в гомогенной фазы, это означает что все мономеры, добавки и сополимер растворены в водном растворе диметилсульфоксида. Минимальной концентрации акрилонитрила в реакционной массе 25-35% масс. Высокая концентрация акрилонитрила приводит к получению полимера с наилучшими показателями качества, но если растворимость мономеров и полученного полимера, будет завышена, то это приведет к появлению гетерогенной фазы, ухудшению тепловой передачи в массе реакции и получения бракованного продукта.

Примечание: Для получения специальных сополимеров с очень высокой молекулярной массы и оптимальным ММР температура снижается до комнатной температуры, а время пребывания в реакторе увеличивается в 4-5 раз.

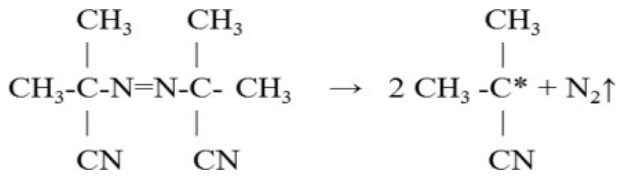
Молекулярный вес полимера при радикальной полимеризации зависит от:

- концентрации инициатора и его активности
- концентрации регулятора полимерной цепи
- температуры и градиента температуры
- типа перемешивания реакционной системы и образования застойных зон.

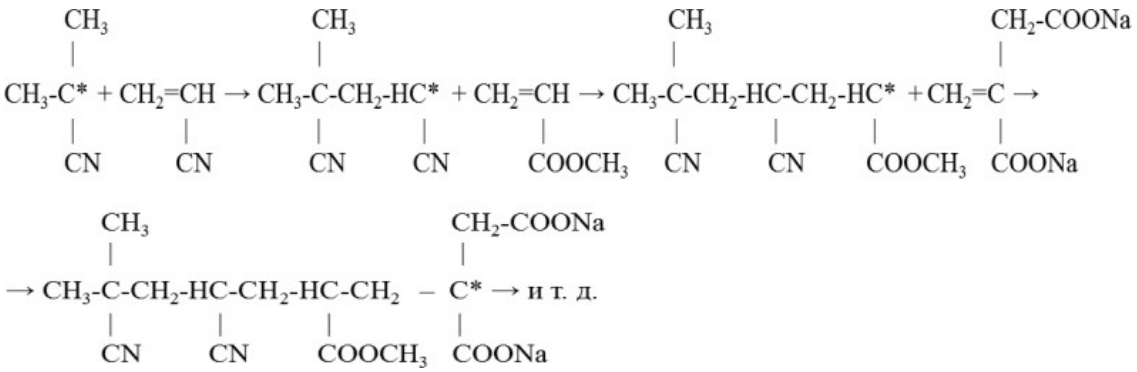
Сополимеризации мономеров протекает по механизму цепной радикальной полимеризации.

Пример:

1. Инициирование и образование активного радикала

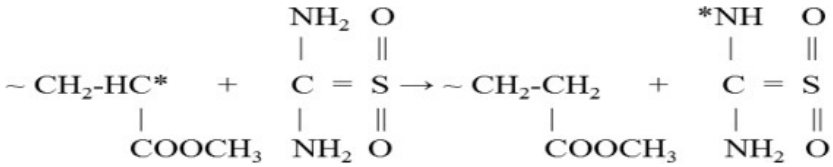


2. Рост полимерной цепи или макромолекулы за счет акрилонитрила, метилакрилата, итаконата натрия:

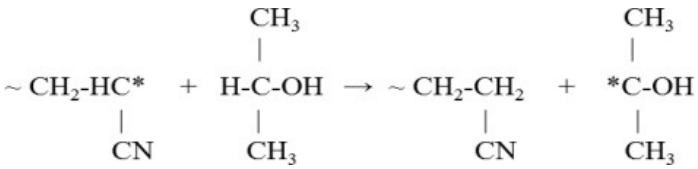


3. Обрыв полимерной цепи или макромолекулы:

Через молекулу диоксида тиомочевины



Через молекулу изопропилового спирта



Устройство реактора полимеризации идентично смесителю реакционной смеси, **п.2.2** в том числе и пор системе охлаждения, но перемешивающие устройства принципиально отличаются, элементы мешалок защищены «ноу-хау».

Паровая фаза с верха реактора поступает на водяной конденсатор, охлаждаемый захоложенной водой, при 7-10°С. Сконденсированные продукты сливаются в емкость. По мере заполнения емкости жидкие продукты откачиваются в емкость хранения мономеров после демономеризации. Не сконденсировавшиеся продукты с верха емкости, сбрасываются на факел, клапан регулятор устанавливается на этой линии и поддерживает давление во всей системе полимеризации.

Раствор полимера из нижней части реактора откачивается через фильтр, с коррекцией по уровню, на секцию демономеризации прядильного раствора.

2.4 Секция демономеризации прядильного раствора. Продукт реактора полимеризации при температуре 50-80°С проходит через фильтр для удаления твердых частиц диаметром более 20 μм после которого отправляется на верх роторного пленочного испарителя.

Испаритель – вертикальный аппарат колонного типа с паровой рубашкой. Верхняя часть испарителя имеет больший диаметр для снижения скорости паров и лучшего разделения жидкости. По оси испарителя закреплен ротор, как вертикально вращающийся вал с закрепленными на нем скребками. Скребки, в стационарном положении, имеются на корпусе испарителя, назначение скребков – получение тонкой пленки раствора, что облегчает испарение легких мономеров и снижают количество жидкости в газовом потоке

Испаритель работает под вакуумом до 100 мм рт. ст. (около 7-15 кПа) и температуре 55-90°С. При 55°С испаряется основное количества воды и нейтральных мономеров, до 90°С испаряется и часть кислых мономеров, а до 95°С испаряется некоторое количества диметилсульфоксида для получения концентрации прядильного раствора не менее 25-30%. Испаренные продукты после конденсации возвращаются в емкость хранения мономеров после демономеризации.

Примечание: Работа пленочного испарителя при использовании растворителя – ДМСО не значительно отличается по технологическим параметрам от работы с растворителем – ДМФА. В случае ДМСО, количество воды в реакционной массе с куба испарителя не должно превышать 1.0%, а идеально, если эта величина не превышает 0.5%. Отбор анализов с потока рецикла мономеров осуществляется не менее двух раз в сутки с последующей корректировкой дозирования компонентов в смеситель.

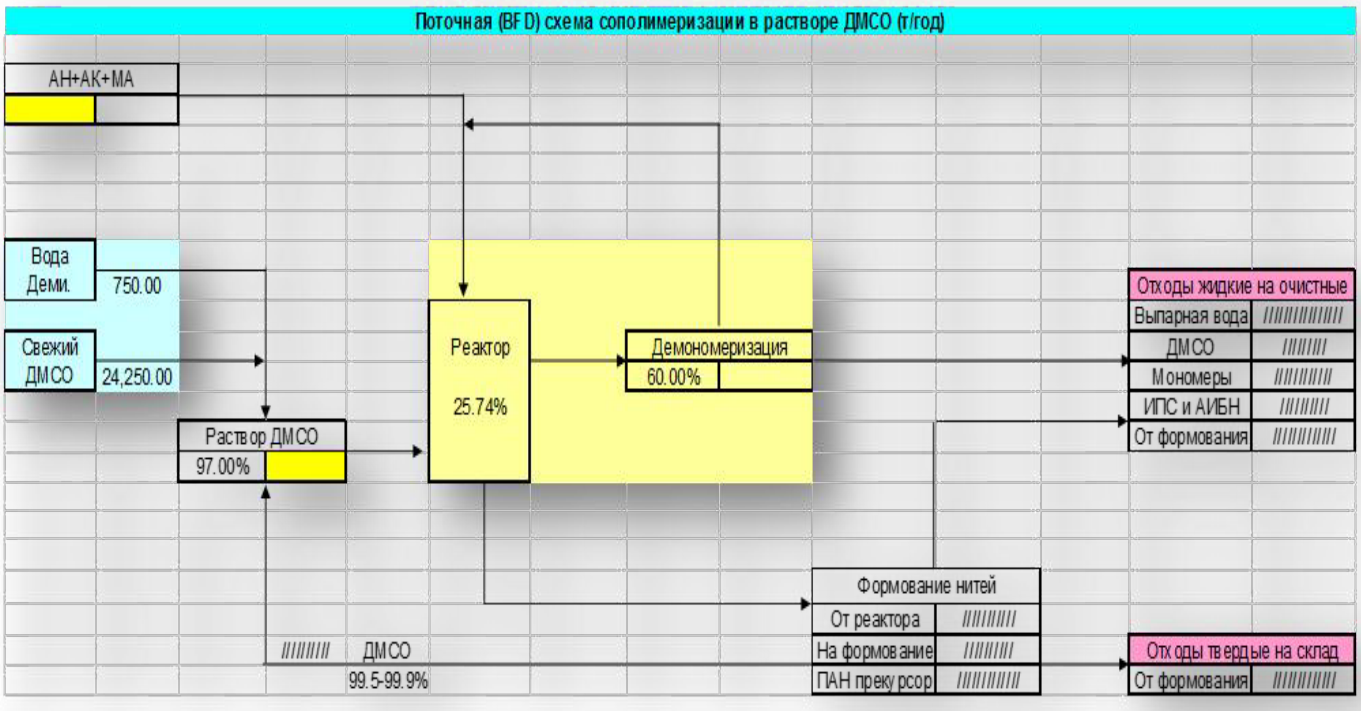
.

2.5 Секция подготовки прядильного раствора к формованию (не входит в ТЗ).

3. BFD и PFD схемы. Материальный баланс.

Материальный баланс процесса совмещен с BFD схемой, **Схема 1.** PFD схемы, **Приложение 2.**

Схема 1.



4. Качество сырья, растворителей и реагентов.

Качественные характеристики сырья, компонентов сополимеризации, химикатов, используемых при регенерации, инициаторов, **Приложение 3.**

5. Операционные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде (в границах установки).

5.1 Расходы энергоресурсов, **Таблица 2.**

Таблица 2.

Энергоресурсы	Единицы измерения	Блок полимеризации	Блок регенерации растворителя	ВСЕГО в год
		Мощность установки полимеризации, т/год		
		Мощность установки регенерации растворителя, т/год		
		Число дней работы - 342 или часов в год		
Электроэнергия	кWч	7,500,000.00	0.00	7,500,000.00
Вода промышленная, свежая	м3	1,000.00	0.00	1,000.00
Оборотная вода*	м3	0.00	0.00	0.00
Природный газ**	м3	0.00	0.00	0.00
Пар, потребление 35 бар	т	0.00	0.00	0.00
Пар, потребление 14 бар***	т	18,500.00	0.00	18,500.00
Пар, потребление 4 бар	т	0.00	0.00	0.00
Азот 6 бар	Нм3	800.00	0.00	800.00
Воздух КИП	Нм3	200.00	0.00	200.00
Деминерализованная вода	м3	750.00	0.00	750.00
Обесоленная вода	м3	0.00	0.00	0.00
Очистка сточных вод	м3	1,539.27	0.00	1,539.27
Итого затраты				

* затраты на оборотную воду учтены в потреблении электроэнергии

** затраты на природный газ учтены в потреблении водяного пара

*** потребление пара для блока полимеризации показано с учетом работы роторного испарителя

5.2 Расходы сырья, химикатов, реагентов, **Таблица 3.**

Таблица 3.

Сырье, растворители, катализаторы и химикаты	Единицы измерения	Блок полимеризации	Блок регенерации растворителя	ВСЕГО в год
		Мощность установки полимеризации, т/год		
		Мощность установки регенерации растворителя, т/год		
		Число дней работы - 342 или часов в год		
Акрилонитрил	т	4,997.20	0.00	4,997.20
Итаконовая кислота	т	0.00	0.00	0.00
Метакриловая кислота	т	0.00	0.00	0.00
Акриловая кислота	т	166.40	0.00	166.40
Метилметакрилат	т	0.00	0.00	0.00
Метилакрилат	т	36.40	0.00	36.40
Роданид натрия, 100%	т	0.00	0.00	0.00
Диметилформамид	т	0.00	0.00	0.00
Диметилсульфоксид	т	525.00	0.00	525.00
Изопропиловый спирт	т	37.50	0.00	37.50
Катализатор, АИБН	т	15.00	0.00	15.00
Диизопропиловый эфир	т	0.00	0.00	0.00
Анионит кислотный*	т	0.00	0.00	0.00
Барий углекислый	т	0.00	0.00	0.00
Натр едкий, 100%	т	0.00	0.00	0.00
Кислота серная, 100%	т	0.00	0.00	0.00
Итого затраты				

5.2 Численность персонала, затраты на ремонты, расчет стоимости процессинга, **Таблица 4.**

Таблица 4.

Статьи затрат	Единицы измерения	Блок полимеризации	Блок регенерации растворителя	ВСЕГО в год
		Мощность установки полимеризации, т/год		
		Мощность установки регенерации растворителя, т/год		
		Число дней работы - 342 или часов в год		
Численность технологического персонала, включая начальников смен	чел			20
Численность персонала лаборатории качества	чел			3
Численность персонала лаборатории исследовательской	чел			20
Численность персонала приема сырья	чел			2
Численность ремонтного и вспомогательного персонала	чел	В составе производства		
Численность линейного административного персонала	чел			2
Всего расходы в евро на ////// т/год выпускаемого полимера				
Зарплата технологического персонала	евро			
Зарплата персонала лаборатории качества	евро			
Зарплата персонала лаборатории исследовательской	евро			
Зарплата технологического персонала према сырья	евро			
Зарплата линейного административного персонала	евро			
Ремонты, 3% от цены строительства в границах установки	евро			
Сополимеры, химикаты, катализаторы и растворители (без учета акрилонитроила)	евро			
Энергоресурсы	евро			
Итого затраты				
Стоимость процессинга на 1 тонну выпускаемого сополимера с учетом регенерации всего объема растворителя				

6. Капитальные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде (в границах установки).

6.1 Основное оборудование, входящее в состав установки сополимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде, **Таблица 5.**

Таблица 5.

	NASCN	Regen NaSCN	DMF	DMSO
Емкости/Силос хранения				
Роторный Испаритель				
Реакторы				
Смесители				
Теплообменники/Конденсаторы				
Насосы/ Дозировочные/ Вакуумные насосы				
Система Многоступенчатого испарителя (Vendor Package)				
Вакуумные роторные фильтры				
Колонны				
Насосы полимера				
Фильтры полимера				
Всего, евро				

6.2 Затраты на строительство установки сополимеризации акрилонитрила в диметилсульфоксиде. Инжиниринг, управление строительством включены учитываются, **Таблица 6.**

Таблица 6.

Оценка капитальных затрат в границах установок (Евро)				
Наименование статей затрат	Сополимеризация в растворителях			Регенерация роданида натрия
	Роданид Натрия	Диметилфталат	Диметилсульфоксид	
Основное оборудование в границах установки, без ОЗХ				
Монтаж основного оборудования				
Системы управления, инструменты и КиП (материалы и монтаж)				
Трубопроводы (материалы и монтаж)				
Электрические системы (материалы и монтаж)				
Здания и сооружения (включая надзор)				
Благоустройство, дороги, площадки				
Итого основные расходы				
Инжиниринг (базовый, детальный, генеральный, без учета лицензирования)				
Строительные конструкции и эстакады				
Управление строительством и юридические услуги				
Не предвиденные расходы				
Итого косвенные расходы				
Всего: основные и косвенные				