

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

**MASTER**

Discipline: **PROCESS:** PAN-based Carbon Fiber

Name: [Alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:Alexander.gadetskiy@inbox.lv)

Sign.

Date: 20.09.2016



**Технологические решения процесса сополимеризации акрилонитрила в растворителях для прекурсоров углеродных волокон. Technological solution co-polymerization process of acrylonitrile in solvents for carbon fiber precursors.**



## Содержание

|   |    |
|---|----|
| 1. Введение. Собственные ПАН сополимеры для прекурсоров – основа технологической безопасности при выпуске углеродных волокон.....   | 4  |
| 2. Принципиальные технологические решения процессов сополимеризации в различных растворителях, используемые мировыми лидерами производства углеродных волокон. BFD схемы процессов..... | 6  |
| 2.1. Сополимеризация акрилонитрила в водном растворе роданида натрия.....   | 8  |
| 2.2. Сополимеризация акрилонитрила в диметилформамиде.....  | 10 |
| 2.3. Сополимеризация акрилонитрила в диметилсульфоксиде.....  | 26 |
| <b>Ошибка! Закладка не определена.</b>  |    |
| 3. Качество сырья, растворителей и реагентов для ПАН сополимеризации.....   | 11 |
| 4. Сырье и растворители. Логистические критерии.....  | 12 |
| 5. Укрупненная оценка операционных затраты процессов сополимеризации в различных растворителях (по выбору Заказчика три любые технологии, п.2).....                                     | 12 |
| 6. Сравнительная оценка капитальных затраты на строительство ПАН сополимеризации с учетом ОЗХ и регенерации растворителей (по выбору Заказчика три любые технологии, п.2).....          | 13 |
| 7. Альтернативные технологические решения.....  | 14 |

### Приложения:

Приложение 1. Техническое задание Заказчика ОАО «////////».

Приложение 2. Пример PFD и PID схем процесса сополимеризации. Опционально.

Приложение 3. Пилотный демозавод от компании EPC. «Carbon Fiber Pilot Plants. PAN Polymerization, Precursor Spinning, Oxidation & Carbonization. All process steps under one roof».

### **Принятые 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

ДМФ – диметилфталат

ДМСО – диметилсульфоксид

АИБН – азо(бис)изобутиронитрил или динитрил азодиизомасляной кислоты

ИПС – изопропиловый спирт

ММР – молекулярно – массовое распределение

ПБ – перекись бензоила

ОЗХ – общезаводское хозяйство

## 1. Введение. Собственные ПАН сополимеры для прекурсоров – основа технологической безопасности при выпуске углеродных волокон.

Представленный отчет является первым этапом на пути изучения всех преимуществ и недостатков процессов сополимеризации акрилонитрила (АН) в различных растворителях используемых в практике мировых лидеров выпускающих углеродное волокно (УВ).

На обложке отчета, основное оборудование реактор и колонна отгонки мономеров в составе установки по производству сополимеров АН для УВ различного назначения. Проектная мощность по сополимеру составляет 50 т.т/год. На **Фото 1**, завод полного цикла компании SGL Carbon Group от сополимера до УВ, а также выпуск ПАН – прекурсоров для производителей УВ не имеющих собственных сополимеров.

**Фото 1.**



Наличие собственного производства сополимеров имеет основополагающее значение для всех последующих частей процесса – получение ПАН волокна являющегося прекурсором для производства УВ. Технологическим «ноу – хау» процесса является не столько доля каждого из сомономеров, так как абсолютные количества всем хорошо известны, а стабильные качественные характеристики получаемого полимера:

- кислотные сомомеры – ИК, МК, АК. Количество любого из них, как правило, не превышает 3% масс.

- нейтральные сомомеры – МА, ММА. Количество любого из них, как правило, не превышает 4% масс.

Растворители, используемые в процессе сополимеризации, не лицензируются, так как давно и хорошо известны, практически полный перечень приведен в **Таблице 2**. После выбора технологии на втором этапе работ мы готовы предоставить статистику по типу использованных растворителей **в процессах от 76 (семидесяти шести) мировых производителей.**

Большинство рецептур подбирается полуэмпирическим путем и постоянно корректируется для проверки «правильности» полученного сополимера, на основе качественных характеристик полученных ПАН волокна и УВ, так как незначительные отклонения в соотношениях в конечном итоге сказываются на качестве. Фактически, процесс оптимизации рецептуры может превратиться в бесконечный и бесполезный труд, а чтобы этого не случилось, каждый производитель старается иметь ряд стандартных профильных кривых Гаусса для молекулярно – массового распределения (ММР). Опираясь на этот параметр для сополимеров с массой от 90.000 – 140.000 до 200.000 создается собственная библиотека учитывающая:

- рецептуру сополимера
- молекулярный вес и массовое распределение
- характеристики полученного ПАН волокна являющегося прекурсором для УВ
- характеристики полученного УВ, как конечного продукта

Создание библиотеки начинается с принятием решения о создании производства сополимеров и заканчивается с прекращением существования производства. Для понимания всей важности этой работы достаточно обратить внимание на **Таблицу 1**, из которой следует, что для заводов полного цикла численность персонала исследовательской лаборатории, которой и поручается создание и ведение библиотеки сопоставима с численностью производственного персонала.

#### **Таблица 1.**

Базовые соотношения компонентов процесса сополимеризации опубликованы во многих специальных изданиях и не составляют коммерческой тайны. В **Главе 2** приведено точное соотношение компонентов с указанием параметров режима, растворителя, молекулярного веса полимера, а также характеристики полученного УВ, все эти данные представлены по факту работающих промышленных установок. Возможно, что на вто-

ром этапе работ мы сможем согласовать предоставления и стандартных кривых ММР Гаусса для некоторых конкретных рецептур.

**Внимание!** При копировании процесса на пилотных или лабораторных установках вы ни когда не получите полимера с идентичными качественными характеристиками, такова особенность процесса многокомпонентной сополимеризации.

Именно поэтому остается повторить, что R&D в случае сополимеров АН для УВ является неотъемлемой частью технологического процесса и только в этом случае можно быть уверенным в получении собственного углеродного волокна, которое отвечают стандартам качества «high tenacity fiber» и «ultra high tenacity fiber». Лабораторную или пилотную установку можно создать самостоятельно, а можно приобрести на рынке, включая и полноцикловый формат, вот один из примеров продаваемого оборудования «Carbon Fiber Pilot Plants. PAN Polymerization, Precursor Spinning, Oxidation & Carbonization. All process steps under one roof», **Приложение 3**. Использование пилотных установок, как полноцикловых, так и только полимеризационных является не прихотью, а необходимостью, т.к. невозможно ведение технологического процесса полимеризации, если он не отработан на пилотной установке, не говоря уже о разработке новых рецептур. Смена поставщика сырья, катализаторов, сомономеров, растворителей т.е. любого химиката используемого в процесса довольно часто приводит к изменению качества и только пилотная и лабораторная установки помогут откорректировать режим процесс и достичь требуемых качественных показателей. Наличие пилотной установки не отменяет обязательное наличие и лабораторной установки полимеризации, так как для решения многих вопросов качества получаемого полимера и в особенности отклонения от стандартной кривой Гаусса, гораздо практичнее и намного быстрее решать на лабораторной установке.

## **2. Принципиальные технологические решения процессов сополимеризации в различных растворителях, используемые мировыми лидерами производства углеродных волокон. BFD схемы процессов**

В **Таблице 2** приведены основные производители УВ выпускающие ПАН сополимеры, как для собственного потребления, так и на реализацию.

### **Таблица 2.**

Принципиальные технологические схемы для процессов сополимеризации имеют не значительные различия между собой, что обусловлено, в первую очередь, физико-химическими свойствами растворителей и способами регенерации. Схемы PFD и PID

для конкретного процесса будут предоставлены на втором этапе работ после выбора технологии. Предоставляемых схем достаточно, как для исходных технологических данных базового инжиниринга (DBS), так и для детального расчета капитальных затрат в соответствии с ААСЕ практикой (Американская ассоциация стоимостного инжиниринга) с учетом индекса СЕРСІ, актуализированного на уровень 2015 г. Предполагаемый формат PFD и PID для второго этапа работ смотрите в **Приложении 2**.

В **Таблице 3** предоставлены соотношения компонентов сополимеризации используемые для получения УВ с модулем упругости при растяжении «Tensile modulus» от 240 до 270 ГПа и прочностью при растяжении «Tensile strength» 4500 до 5500 МПа относящихся к категории «high tenacity fiber» и «ultra high tenacity fiber».

**Таблица 3.**

\*\*\*\*- зеленым цветом выделена рецептура для сополимеризации в трех различных растворителях, которые определены Техническим Заданием

Замена акриловой или итаконовой кислоты на соответствующие ////////////////, часть из которых выделена желтым фоном, производится в соотношениях близких или равных к дозировкам этих кислот.

Товарные марки катализаторов имеют широкие вариации в названиях, но фактически все сводится к следующим группам:

- Пероксиды. Компании Arkema, Pergan и Akzo Nobel выпускают катализаторы под товарными марками Luperox, Peroxan и Triganox соответственно, в том числе и для сополимеризации АН. Преимуществом данных компаний является технологический сервис, который они оказывают покупателю при подборе катализаторов для вашего процесса. Российские производители перекисей также могут являться поставщиками катализаторов, например перекиси бензоила (ПБ).

- Персульфаты калия, сульфиты и бисульфиты натрия используются в комплексе с сульфатом железа двухвалентным, как окислительно-восстановительные системы для полимеризации АН в воде и водных растворах органических растворителей. Использование этого комплекса позволяет легко контролировать молекулярный вес получаемого полимера, что является его неоспоримым преимуществом.

- Нитрилы, как динитрил азодиизомасляной кислоты (АИБН) и его аналоги могут использоваться при полимеризации с любым из растворителей указанных в **Таблице 2** и при любых типах полимеризации.

Выбор катализатора не является технически сложным процессом в отличии от корректировки режима при переходе с катализатора одной компании на катализатор другой и наличие лабораторной установки, в этом случае, обязательно.

**Примечание.** Электронный пучок, так же как и катализаторы может быть использован в качестве инициатора процесса, что позволяет получать сополимеры с бимодальным распределением молекулярной массы. Квалифицированное использование эффекта пост-полимеризации позволяет избежать облучения всего объема реактора и открывает дорогу к «ultra high tenacity fiber».

В качестве регулятор молекулярного веса наиболее часто используются изопропиловый спирт (ИПС) или метилметилэфир гидрохинона. Также возможно использование этилового метилового спирта или меркаптанов этилмеркаптан, лаурилмеркаптан, додецилмеркаптан, 2-меркаптоэтанол, тиогликолевая кислота, дитиогликоль. Использование меркаптанов ограничивается резким запахом, хотя они имеют более высокую эффективность, чем изопропиловый спирт. Использование метилового и этилового спирта в РФ ограничивается жестким учетом и правилами ТБ.

Согласно технического задания **Приложение 1** сравнительный анализ технологий будет выполнен для:

- непрерывная полимеризация в водном растворе роданида натрия
- непрерывная полимеризация в растворителе ДМФ
- непрерывная полимеризация в растворителе ДМСО

Аппаратурное оформление процессов сополимеризации в указанных растворителях практически идентично между собой, а принципиальные отличия относятся к секции

////////////////////////////////////

**2.1. Сополимеризация акрилонитрила в водном растворе роданида натрия** включает в себя технологические секции и блоки:

- подготовки сырья (фильтрация, дозировка и смешение);
- реакторный блок сополимеризации;
- отгонки и фракционирования мономеров;

На **Схеме 1** показана поточная BFD схема процессов сополимеризации и регенерации растворителя – роданида натрия. Для наглядного понимания количества рецикла мономеров поток на формование нитей показан от реактора, а не от демомеризатора, как это происходит по факту.

**Схема 1.**



**2.1.1 Секция подготовки сырья.** Аппаратурное оформление секции подготовки сырья определяется:

- наличием или отсутствием ингибитора полимеризации в составе АН
- непрерывным или периодическим режимом проведения полимеризация

////////////////////////////////////

Растворитель роданид натрия с концентрацией 50 – 52%, как свежий, так и регенерированный подается в смеситель приготовления реакционной массы через расходомерный узел.

**Внимание!** Для приготовления свежего раствора роданида натрия допускается использовать только деминерализованную воду с минимальным содержанием ионов железа и меди, что является одним из основных условий высокой скорости полимеризации и получения полимера с заданным молекулярным распределением. Содержание железа и меди в растворах роданида натрия, как свежем, так и регенерированном не должно превышать концентраций этих металлов в мономерах, **Глава 4, Таблица 4.**

Смеситель цилиндрический аппарат, с мешалкой обогреваемый горячей водой или паровым конденсатом через внутренний змеевик. Температура в смесителе поддерживается в пределах //////////////////////////////////////. Допустимые интервалы дозирования реагентов приведены в **Главе 5.**

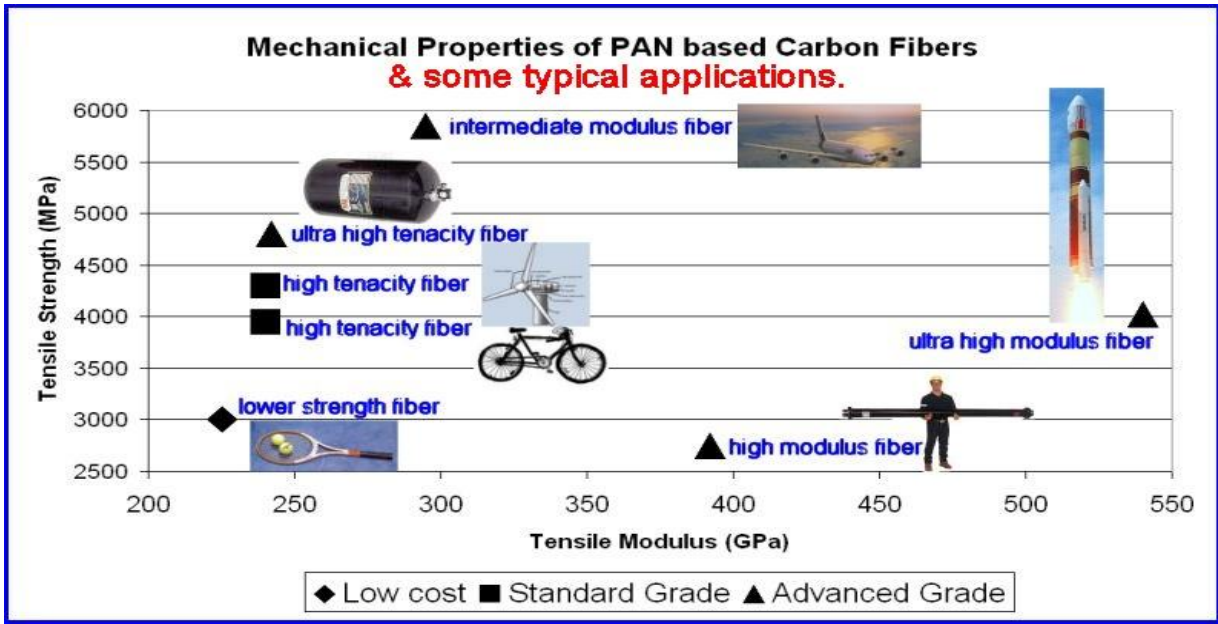
**Внимание!** Описание всех технологических операций предоставлено для непрерывного процесса полимеризации, как и предусмотрено техническим заданием.

**2.1.2 Реакторный блок полимеризации** может состоять из одного реактора или нескольких реакторов разных объемов, что позволяет:

////////////////////////////////////

После определения направления, в котором будет работать будущее производство, следует понимать, что углеродный скелет будущего УВ закладывается на стадии полимеризации и довольно проблематично, а в ряде случаев и не возможно перейти из левой части схемы в ее правую часть путем применения исключительных физических процессов (формование, оксидация, карбонизация) не меняя структуры исходного полимера, которая определяется: рецептурой, конверсией и ММР, т.е параметрами режима полимеризации.

**Схема 2.**



Реакторы – полимеризаторы, используемые для получения сомономеров АН, имеют два различных принципа своей работы.

**Реактор** //  
**Реактор** //

**2.1.3 Секция отгонки и фракционирования мономеров** имеет два принципиально различных конструктивных решения.

//

Операционные затраты и расходные показатели по процессу сополимеризации в растворе роданида натрия приведены в **Главе 5, Таблицы 5, 6, 7.**

**2.1.4 Рененерация раствора роданида натрия** не является обязательной составляющей данного отчета, но мы посчитали возможным не только показать два способа реализации этого процесса, но и привести оценку операционных и капитальных затрат.

//

Операционные затраты и расходные показатели по процессу регенерации раствора роданида натрия приведены в **Главе 5, Таблицы 5, 6, 7.**

## **2.2. Сополимеризация акрилонитрила в диметилформамиде**

включает в себя технологические секции и блоки:

- подготовки сырья (фильтрация, дозировка и смешение);
- реакторный блок сополимеризации;
- отгонки и фракционирования мономеров;

На **Схеме 3** показана поточная BFD схема процессов полимеризации акрилонитрила и сомономеров в диметилформамиде. Для наглядного понимания количества рецикла мономеров поток на формование нитей показан от реактора, а не от демономеризатора, как это происходит по факту.

**Схема 3.**

////////////////////////////////////

Операционные затраты и расходные показатели по процессу регенерации раствора роданида натрия приведены в **Главе 5, Таблицы 8, 9, 10.**

### **2.3. Сополимеризация акрилонитрила в диметилсульфоксиде**

включает в себя технологические секции и блоки:

- подготовки сырья (фильтрация, дозировка и смешение);
- реакторный блок сополимеризации;
- отгонки и фракционирования мономеров;

На **Схеме 4** показана поточная BFD схема процессов полимеризации акрилонитрила и сомономеров в диметилсульфоксиде. Для наглядного понимания количества рецикла мономеров поток на формование нитей показан от реактора, а не от демономеризатора, как это происходит по факту.

**Схема 4.**

////////////////////////////////////

Операционные затраты и расходные показатели по процессу регенерации раствора роданида натрия приведены в **Главе 5, Таблицы 11, 12, 13.**

**Примечание.** Вы обратили внимание на повторение текстовой части при описании процесса полимеризации в различных растворителях, что не очень удобно при чтении, но это не формальное требование при сравнении технологий позволяет избежать различных, а иногда и не верных интерпретаций.

### **3. Качество сырья, растворителей и реагентов для ПАН сополимеризации**

В **Таблице 4** приведены качественные характеристики основного сырья, сомономеров, растворителей, катализаторов и химикатов, используемых для производства сополимеров и далее ПАН волокна, как прекурсора для УВ. Согласно техническому за-

данию **Приложение 1** сравнительный анализ технологий выполняется для растворителей: ДМФ, ДМСО и водного раствора роданида натрия. При использовании зарубежных источников показатели усреднены, так как различия в качестве используемых материалов у производителей **Таблица 1** могут быть весьма существенными, но в большинстве случаев показатели соответствуют требованиям ГОСТа, что, конечно же, облегчает разработку технологии, которая будет выбрана.

**Таблица 4.**

#### **4. Сырье и растворители. Логистические критерии**

При получении сополимеров и далее ПАН – прекурсоров для УВ, базовый мономер и растворитель составляют около 95% от сырьевой корзины, таким образом все затраты на транспортную логистику сосредоточены на этих двух продуктах.

////////////////////////////////////

#### **5. Укрупненная оценка операционных затраты процессов сополимеризации в различных растворителях (по выбору Заказчика три любые технологии, п.2)**

Сравнительная оценка операционных затрат согласно технического задания **Приложение 1** выполнена для непрерывной полимеризации в растворителях: ДМФ, ДМСО и водном растворе роданида натрия. Для корректности сравнения во всех трех случаях принимаются следующие условия:

////////////////////////////////////

В **Таблицах** приведены расчеты операционных затрат для процессов:

- непрерывная полимеризация в водном растворе роданида натрия и регенерация растворителя после полимеризации и формования нитей, **Таблицы 5, 6 и 7**

- непрерывная полимеризация в ДМФ и регенерация растворителя после полимеризации и формования нитей, **Таблицы 8, 9 и 10**

- непрерывная полимеризация в растворе ДМС и регенерация растворителя после полимеризации и формования нитей, **Таблицы 11, 12 и 13**

- расходы энергоресурсов в **Таблице 5, 8 и 11** основаны на достигнутых показателях работы известных нам установок непрерывной полимеризации с мощностями от 4.000 до 12.000 т/год, что допустимо исходя из принципов масштабирования

- расходные коэффициенты для сырья, растворителей, катализаторов и химикатов в **Таблицы 6, 9 и 12** приняты, как усредненные показатели для процесса полимери-

зации для известных нам установок непрерывной полимеризации с мощностями от 6.000 до 20.000 т/год, что допустимо исходя из принципов масштабирования

////////////////////////////////////

#### **Таблица 5 (для роданида натрия).**

\* 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

\*\*\*\* потребление деминерализованной воды на приготовление растворителя и разбавление раствора роданида натрия на формование нитей

\*\*\*\*\* потребление обессоленной воды на промывку анионита и сульфатных фильтров

#### **Таблица 6 (для роданида натрия)**

\* для анионита принята единовременная загрузка 10 т, с полной заменой один раз в пять лет

#### **Таблица 7 (для роданида натрия).**

**Таблица 8 (для диметилформамида).**

**Таблица 9 (для диметилформамида).**

**Таблица 10 (для диметилформамида).**

**Таблица 11 (для диметилсульфоксида).**

**Таблица 12 (для диметилсульфоксида).**

**Таблица 13 (для диметилсульфоксида).**

### **6. Сравнительная оценка капитальных затраты на строительство ПАН со- полимеризации с учетом ОЗХ и регенерации растворителей (по выбору Заказчи- ка три любые технологии, п.2)**

Расчет капитальных затрат, **Таблица 14** выполнен на основании стандартной методики, принятой на стадии предпроектной проработки, в соответствии с ААСЕ практикой (Американская ассоциация стоимостного инжиниринга) с учетом индекса СЕРСИ, актуализированного на уровень 2015 г.

Расчет предполагает использование:

- комплекта PFD схем **в границах установок,**
- данных по усредненной стоимости основного оборудования,

Таблица 14.



**Если принять за 100% CAPEX по сценарию 2, то по сценарию 1 CAPEX составит не менее 130%, по сценарию 3 не более 85%, по сценарию 4 не более 50%.**

**7. Альтернативные технологические решения.**



Приложение 1.

Приложение 2.

Приложение 3.

[http://www.epc.com/fileadmin/user\\_upload/PA\\_CarbonFiber\\_PilotPlants\\_eng.pdf](http://www.epc.com/fileadmin/user_upload/PA_CarbonFiber_PilotPlants_eng.pdf)

**CONTACT**  
EPC Engineering Consulting GmbH  
Breitscheidstrasse 152  
07407 Rudolstadt  
Germany  
Phone: +49 3672 302300  
Fax: +49 3672 302377  
E-mail: [mail@epc.com](mailto:mail@epc.com)  
Website: [www.epc.com](http://www.epc.com)

**CONTACT PERSON**  
If you are interested in EPC Carbon Fiber Technology please contact:  
**Mr. Karol Kerrane**  
[karol.kerrane@epc.com](mailto:karol.kerrane@epc.com)

**Carbon Fiber Technology – Demonstration facilities for newcomers and established players.**

During the past decades EPC has recognized the growing demand for carbon fiber products in the global market. Carbon fiber is valued for its high strength and light weight characteristics. EPC offers a complete turnkey solution for the realization of tailor-made carbon fiber production facilities. In addition to industrial-scale production plants, EPC offers lab-scale and pilot production plants, ideal for staff training, recipe development and product optimization.

markets. Carbon fiber has the advantage of being strong with light weight and high chemical resistance and temperature tolerance. The market demand for carbon fiber grows continuously.

Investing in a lab-scale or pilot plant is the logical first step for newcomers in the carbon fiber industry, but also offers added value for existing players.

**Pilot Plant - Advantages**

- Staff training
- Raw material testing and approval
- Recipe development & trials
- Lab based optimization of process & product
- Product trials (polymerization, spinning, carbonization)
- Analysis – analytical research

industry. The German family-owned company has successfully completed more than 1000 projects in over 40 different countries. EPC Group offers a functional turnkey package including technology, engineering know-how and product guarantees for carbon fiber production facilities.

EPC has vast experience in constructing large scale carbon fiber plants and also smaller scale pilot plants and demonstration facilities.

EPC offers tailor-made pilot plants that specifically match the product specifications required by each individual client.

- Precursor spinning technology
- Carbon fiber production (oxidation and carbonization)

**Visit our Carbon Fiber Demonstration Facility in Germany**

We have a fully functional carbon fiber demonstration facility in Germany which includes PAN polymerization, precursor spinning and carbon fiber production.

**FROM MONOMER TO HIGH QUALITY CARBON FIBER, ALL STEPS UNDER ONE ROOF**

Different raw materials can be used for production of samples, resulting polymer precursor and carbon fiber quality can be analyzed and evaluated

- Recipe development
- Lab based process and product optimization
- Staff training
- Analysis – analytical research

Pilot plant design allows simulation of different process parameters

Prior to the start-up of a carbon fiber plant

- Analysis – analytical research