

Autori:
MIRJANA S. STANKOVIĆ
LATO L. PEZO

Saradnici na projektu:
Dušan Vučelić, Mirjana Stanković,
Predrag Savić, Mihailo Mihailović,
Jovan Hranisavljević

Institut za opštu i fizičku hemiju,
Beograd

STRUČNI RAD

678-13.002 + 67.05

POSTROJENJE ZA PROIZVODNJU KOPOLIMERA

Inženjering HP IOFH je izradio projekat za rekonstrukciju postojećeg postrojenja za proizvodnju kopolimera u fabrici "Zeolite Mira", Venecija, Italija, primenjujući tehnologiju razvijenu u laboratorijama Instituta. Kapacitet rekonstruisanog postrojenja je 1991. godine povećan sa 17.000 t godišnje na 25.000 t godišnje.

Kopolimer pripada polikarboksilatima – linearnim organskim polimerima rastvorljivim u vodi i karakterističnim po brojnim karboksilatnim grupama. To je kopolimer akrilne i anhidrida maleinske kiseline. Koristi ga fabrika "Mira Lanza" za deterdžente, a prodaje se i drugim kupcima. U deterdžentskim formulacijama sa visokim stepenom zamene fosfata sa zeolitom (30%–100%), prisustvo samog zeolita nije dovoljno da bi se dostigli uobičajeni efekti pranja sa fosfatnim formulacijama, naročito u sprečavanju inkrustracije rublja. Tako uvođenje malih količina kopolimera (5%–10%) na bazi akrilne i maleinske kiseline daje efekat pranja uporediv sa fosfatnim formulacijama deterdženata.

KARAKTERISTIKE GOTOVOG PROIZVODA I SIROVINA

Proizvod

Kopolimer baziran na 70% tež. i 30% tež. maleinske kiseline proizvodi se u dva oblika, zavisno od tipa deterdženta u kom se koristi. Ti oblici razlikuju se samo u stepenu neutralizacije NaOH. Proizvod nije toksičan i pokazuje zadovoljavajući stepen biodegradabilnosti, tj. mogućnost zadovoljavajuće eliminacije iz vodenog okruženja.

A. 85% natrijumova so

1. Fizički izgled: čista, slabožuta viskozna tečnost,
2. Molekulska težina (HPLC metod): $\pm 10\%$ od kontrolnog uzorka od 70.000 MW,
3. Sadržaj čvrstog (150°C): $40 \pm 1,0\%$ u vodi,
4. Teorijski sadržaj aktivne materije (kao kiseline): $30 \pm 1,0\%$,
5. Viskozitet (20% w/w rastvor čvrstog u destilovanoj vodi na 25°C , Brookfield, LVF viskozimetar, No1, 60 o/min): 35 ± 5 cps,

Adresa autora: M. Stanković, Institut za opštu i fizičku hemiju, a.d. Beograd, Studentski trg 12/15, 11000 Beograd
Materijal pripremljen za publikovanje: Decembar 20, 2002

6. pH (1% w/w rastvor čvrstog u destilovanoj vodi na $21-25^{\circ}\text{C}$): $8,5 \pm 0,5$,

7. Boja: (10% w/w rastvor čvrstog u destilovanoj vodi, spektrofotometar na 400 nm, ćelije 10 mm dužina puta prema vodi): 80% min.

8. Odnos akrilna kiselina : maleinska kiselina: (w/w osnova NMR): $70 \pm 5\%$, $30 \pm 5\%$.

9. Zaostali monomeri (HPLC): akrilne kiseline – nema, maleinske kiseline + fumarne kiseline: 2.500 ppm max.

B. 30% natrijumova so

Ovaj proizvod je precursor proizvoda A. Daljom neutralizacijom sa NaOH i odgovarajućim razblaživanjem u vodi dobija se proizvod A. 30% neutralisani proizvod se razlikuje od 85% neutralisanog u sledećem:

3. Sadržaj čvrstog: $45 \pm 1,0\%$,
4. Teorijski sadržaj aktivnog: $40,5 \pm 1\%$,
5. Viskozitet: $40 \pm 1\%$,
6. pH: $4 \pm 0,5$,
7. Boja: 90% min.

Sirovine:

Glavne sirovine

Akrilna kiselina se komercijalno proizvodi u glacialnom obliku (>99%). Akrilna kiselina učestvuje u reakciji polimerizacije i postoji opasnost od eksplozije. Zbog toga je potrebno koristiti inhibitor polimerizacije (200 ppm hidrokinaon monometiletra). Da bi se izbegle eventualne opasne situacije, moraju se preduzimati specijalne mere bezbednosti.

Skladišne posude treba da budu opremljene daljinskim uređajima za beleženje temperature i sa automatskim dodavanjem inhibitora u slučaju opasnosti od rasta temperature. Ova sirovina se dovozi kamion-cisternama.

Maleinska kiselina je u čvrstom stanju na sobnoj temperaturi. Da bi se obezbedio transport, distribucija i doziranje velikih količina materijala, ona se zagreva na

60–70°C, pri čemu se dobija u rastopljenom obliku. Da bi se izbegli razni uticaji kiseonika i vlage, anhidrid se skladišti u rastopljenom stanju u atmosferi azota. Ova sirovina se dovozi kamion–cisternama.

Vodonik–peroksid se nalazi na tržištu u obliku 35% (w/w) vodenog rastvora. Čist vodonik–peroksid je veoma stabilan. Zaprljani vodonik peroksid može da se razlaže brzinom koja prelazi kapacitet oduška na skladišnoj posudi, koji služi za odstranjivanje proizvoda razlaganja. Zaštita skladišne posude vrši se preko daljinskog merenja temperature i automatskog dodavanja inhibitora (natrijum–stanata).

Natrijum–persulfat se nalazi u obliku 99% kristalne supstance. To je vrlo stabilno jedinjenje, pod uobičajenim uslovima skladištenja u zatvorenim kontejnerima.

Natrijum–hidroksid – kaustična soda se nalazi u obliku 50% vodenog rastvora. Ova sirovina se dovozi u cisternama.

Antipenušavac je u obliku 30% emulzije silikonskog ulja u vodi. Potrošnja ove komponente je veoma mala.

Pomoćne sirovine

Azot se dobija iz tečnog azota koji se dostavlja korisnicima u izolovanim kamion–cisternama koje su snabdevene pumpom za pražnjenje. Azot se skladišti u postrojenju u Dewar vakuum kontejneru, kao tečnost. Distribuiru se u proces u gasovitom obliku.

Mineralno ulje je dugotrajno ulje za podmazivanje, jedno od najuobičajenijih frakcija nafte (140–150°C). Koristi se u jedinici za skladištenje i distribuciju anhidrida maleinske kiseline.

Hidrokinon monometileter se koristi za sprečavanje neželjene reakcije (zaustavljajući potencijalno opasnu polimerizaciju) akrilne kiseline u jedinici za skladištenje.

Natrijum stanat se koristi za stabilizaciju vodonik–peroksida.

Opis postrojenja

Postrojenje za proizvodnju kopolimera čine sledeće celine:

- skladištenje i distribucija NaOH,
- skladištenje i distribucija akrilne kiseline,
- skladištenje i distribucija maleinske kiseline,
- priprema katalizatora,
- sinteza kopolimera,
- neutralizacija kopolimera,
- skladištenje i distribucija kopolimera.

Skladištenje i distribucija NaOH. Ovo postrojenje se snabdeva iz sistema 50% rastvorom NaOH iz centralnog skladišta. Odavde se rastvor NaOH vodi na sintezu i na neutralizaciju kopolimera.

Skladištenje i distribucija akrilne kiseline. Iz kamion–cisterne se glacijska akrilna kiselina dovodi se u postrojenje i propisano razblažuje demineralizovanom

vodom. Distribuiru se u sintezu kopolimera preko dozirno–merne posude.

Skladištenje i distribucija anhidrida maleinske kiseline. Anhidrid maleinske kiseline se dovodi u postrojenje kamion cisternama sa grejačima. Skladišti se u azotnoj atmosferi pri propisanoj temperaturi. Distribuiru se u sintezu kopolimera uz odgovarajuće doziranje.

Priprema katalizatora se vrši mešanjem vodonik–peroksida sa demineralizovanom vodom i rastvaranjem natrijum–persulfata. Transportuje se u sintezu kopolimera.

Sinteza kopolimera se dešava pri kontrolisanoj temperaturi i doziranju reaktanata određenim redosledom i brzinom. Anhidrid maleinske kiseline se razblažuje natrijum hidroksidom i pri tome se stvara natrijum–maleat koji se zatim pri kontrolisanim uslovima tretira akrilnom kiselinom u prisustvu vodonik–peroksida koji deluje kao katalizator. Proizvod se zatim hladi. Proizvod je blago kiseo, 30% neutralizovan kopolimer akrilne i maleinske kiseline.

Neutralizacija kopolimera. Kopolimer se nakon sinteze još dodatno neutrališe rastvorom NaOH do približno 85% sadržaja soli. Nakon neutralizacije kopolimer se skladišti.

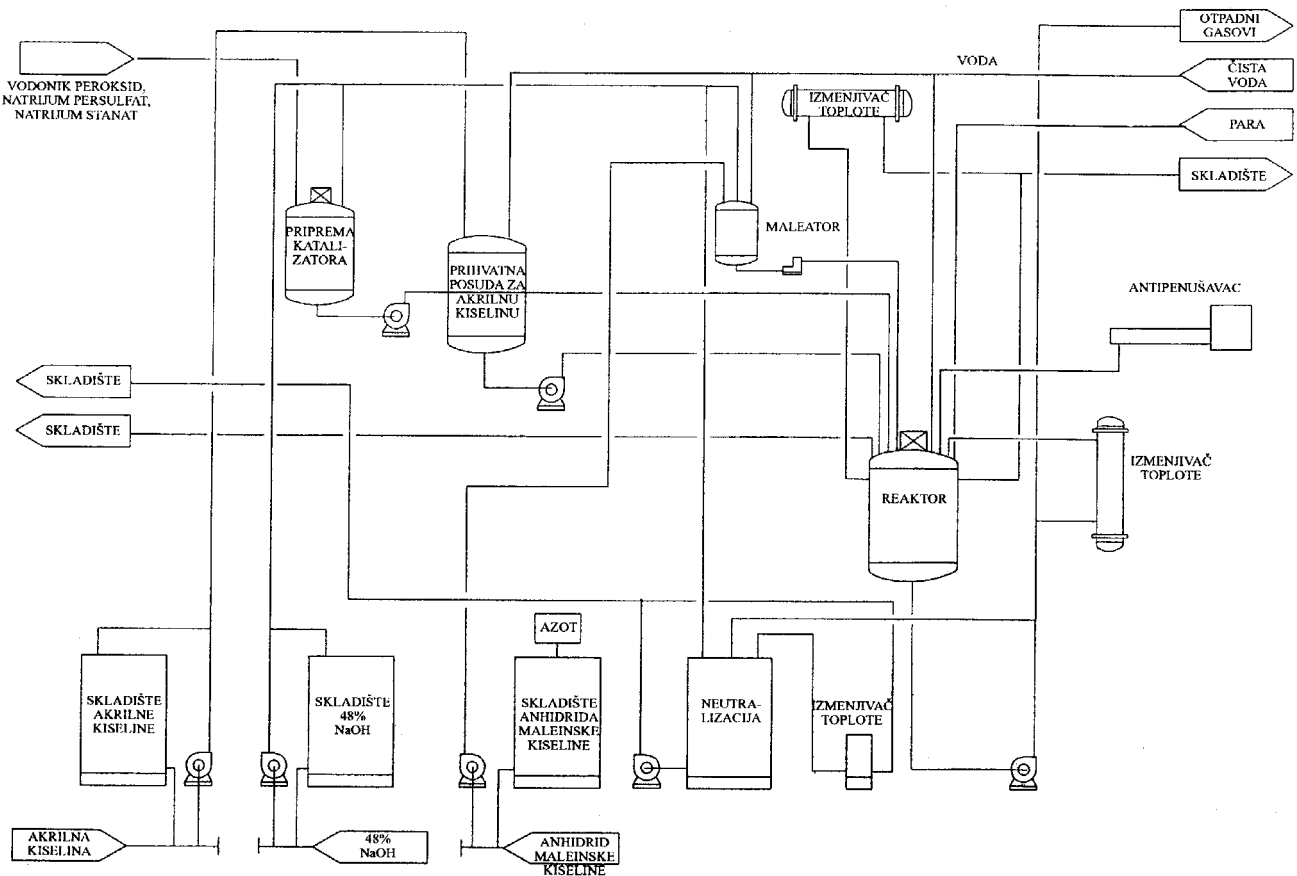
Skladištenje kopolimera. Kopolimer se nakon neutralizacije skladišti u posudama za prihvatanje i distribuciju. Distribucija se vrši preko cevi koje se spolja greju parom. Skladišni rezervoari su snabdeveni zmijačama za zagrevanje uskladištenog kopolimera, toplom vodom kao grejnim fluidom.

Skladišni rezervoari za akrilnu kiselinu i vodonik peroksid su opremljeni daljinskim sistemom za kontrolu temperature i daljinski upravljanim sistemom za slučaj opasnosti. Kopolimer se transportuje cevovodom u fabriku "Mira Lanza" ili autocisternama drugim proizvođačima deterdženata.

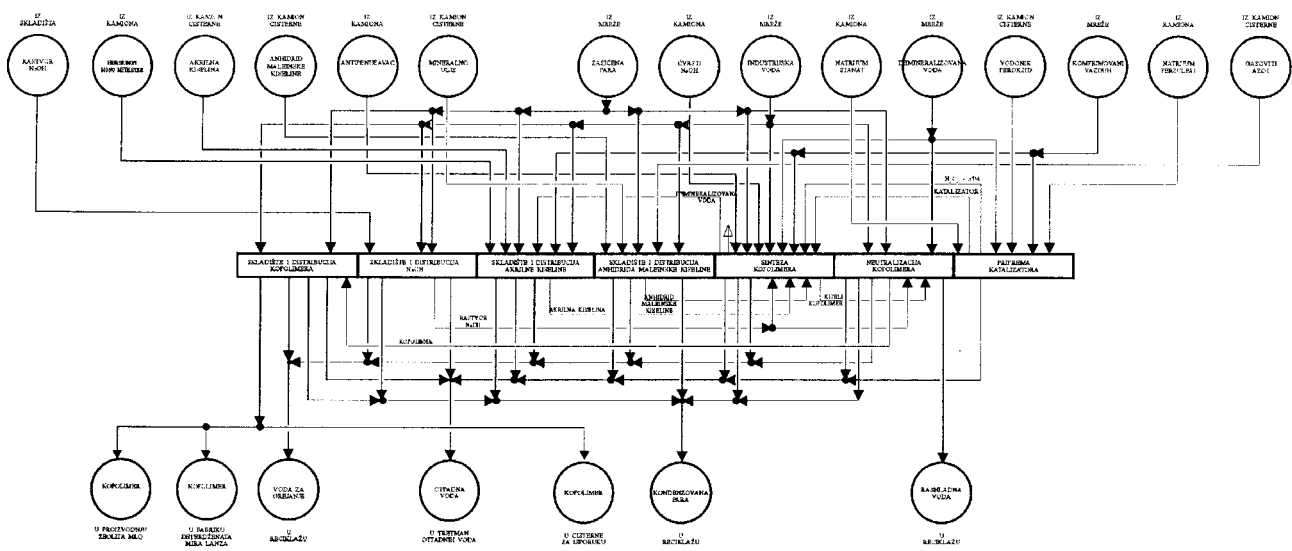
Na slici 1 prikazana je tehnološka, a na slici 2 šema unutrašnjeg transporta postrojenja za proizvodnju kopolimera.

ZAKLJUČAK

Projektovanjem rekonstruisanog postrojenja za proizvodnju kopolimera ostvareno je nekoliko ciljeva. Povećan je kapacitet na 25.000 t/g, poboljšan je kvalitet gotovog proizvoda uvođenjem tehnologije razvijene u laboratorijama HP IOFH. Dobijeni proizvod zadovoljava sve propise kvaliteta, kao i propise o zaštiti životne sredine. Nema otpadnih materija, a izabrane mere sigurnosti i zaštite pri skladištenju i u samom procesu obezbeđuju siguran rad. Proces proizvodnje je potpuno automatizovan, čime je postignuto da se dobije proizvod ustaljenog kvaliteta uz minimalno angažovanje radne snage. Proces proizvodnje može da se vodi i ručno, što je neophodno pri probnom režimu rada, kao i pri remontu postrojenja.



Slika 1. Tehnološka šema postrojenja za proizvodnju kopolimera
 Figure 1. Technological scheme of the copolymer production plant



Slika 2. Šema unutrašnjeg transporta postrojenja za proizvodnju kopolimera
 Figure 2. Inner transport scheme of the copolymer production plant

SUMMARY

COPOLYMER PRODUCTION PLANT

(Professional paper)

Authors: Mirjana S. Stanković, Lato L. Pezo

Project associates: Dušan Vučelić, Mirjana Stanković, Predrag Savić, Mihailo Mihailović, Jovan Hranisavljević

Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade

The IGPC Engineering Department designed a project for the reconstruction of the copolymer production plant at "Zeolite Mira", Mira, Italy, using technology developed in the laboratories of the IGPC. The capacity of the reconstructed plant was increased from 17,000 to 25,000 t/y, in 1991 and the product quality was also improved.

The product meets all quality regulation, as well as environmental regulations. There is no waste materials, and precautions were chosen to provide safe operation. This process is fully automatized, and the product has uniform quality. The production process can be controlled manually, which is necessary during start-up, and repairs.

Key words: Copolymer •
Technology • Plant •
Ključne reči: Kopolimer •
Tehnologija • Postrojenje •