

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

<https://makston-engineering.ru/>

MASTER

Discipline: Methyl Methacrylate

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 18.12.2019



Аудит технологии: производство метилметакрилата 50.000 т/год карбометоксилированием метилацетилен-пропадиеновой (МАРД) фракции пиролиза на палладиевом катализаторе.



Содержание

1. Введение.....
2. Исходные технологические данные переданные для выполнения аудита.....
3. BFD схема процесса, материальный баланс, краткое описание технологии.....
4. Достаточность и обоснованность опросных листов на оборудование. Ценовые характеристики
5. Адаптация технологической модели к производственному процессу.....
6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права
7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса.....

Приложения

Приложение 1. Симуляция процесса выполненная в Aspen Plus.

Приложение 2. PFD схемы, описание процесса и материальный баланс

Приложение 3. Характеристика сырья, полуфабрикатов и готовой продукции

Приложение 4. Опросные листы на оборудования и описание оборудования

Приложение 5. Оценка затрат и сроков окупаемости

1. Введение

Технологий синтеза метилметакрилата имеющим промышленное применение достаточно много К основным процессам относятся:

1. АСН-процесс с использованием синильной кислоты и промежуточного продукта – ацетонциангидрина.

2. Новый АСН-процесс синильная кислота не используется, как самостоятельное сырье в процессе, но образуется в процессе в не значительных количествах и сразу же вступает в реакцию.

3. Прямое окисления (Direct Oxidation Process) или вариации на тему нового АСН-процесса.

4. МАН-процесс базируется на аммонолизе пропилена или изобутилена.

5. Direct Oxidative Esterification Process. Преимуществом данного метода по сравнению с прямым окислением (Direct Oxidation Process) является исключение стадии окисления второго этапа без существенного изменения материального баланса процесса, но при значительном снижении затрат на оборудование.

6. BASF-процесс основан на карбометоксилирование этилена или метилацетилен-алленовой фракции пиролиза.

7. Альфа-процесс ближайший аналог BASF-процесса, но с иными каталитическими системами и сокращенным количеством стадий.

8. Производство метилметакрилата из изобутилена или МТБЭ все более приобретает самостоятельное значение, хотя имеет в основе Direct Oxidative Process или его аналога с этерификацией (Esterification).

Процесс каталитического карбометоксилирования метилацетилен-пропадиеновой (МАРД) фракции пиролиза в растворе с палладиевым катализатором представлен Shell в патенте США 5.719.313.

Технологические данные переданные на аудит для установки по производству метилметакрилата мощностью 50 т.т/год являются полным комплектом материалов дизайн-проекта с учетом данных Shell, но при использовании иной каталитической системы с иными технологическими параметрами.

Заказчик не исключает, что процесс реализован и на промышленной установке в одной из стран Залива, но данные не раскрываются. Мы совершенно не исключаем этой информации и уверены, что просмотры референцев по BASF-процессу и альфа-процессу подтвердят наличие реализованных промышленных установок. Вероятно, что ситуация складывается аналогично ситуации с МДИ, т.е лицензии не продаются, именно поэтому в дизайн-проекте приведены материалы по разработке собственной реплики.

Российские разработчики технологий так же проводили изучение этого процесса:

<http://www.dslib.net/nefte-xim/karbometoksilirovanie-metilacetilen-allenovej-frakcii-uglevodorodov-v-prisutstvii.html>

Нынешний аудит и обзор промышленных технологий метилметакрилата <http://rupec.ru/society/blogs/36696/> выполнялись по единому заказу.

2. Исходные технологические данные переданные для выполнения аудита

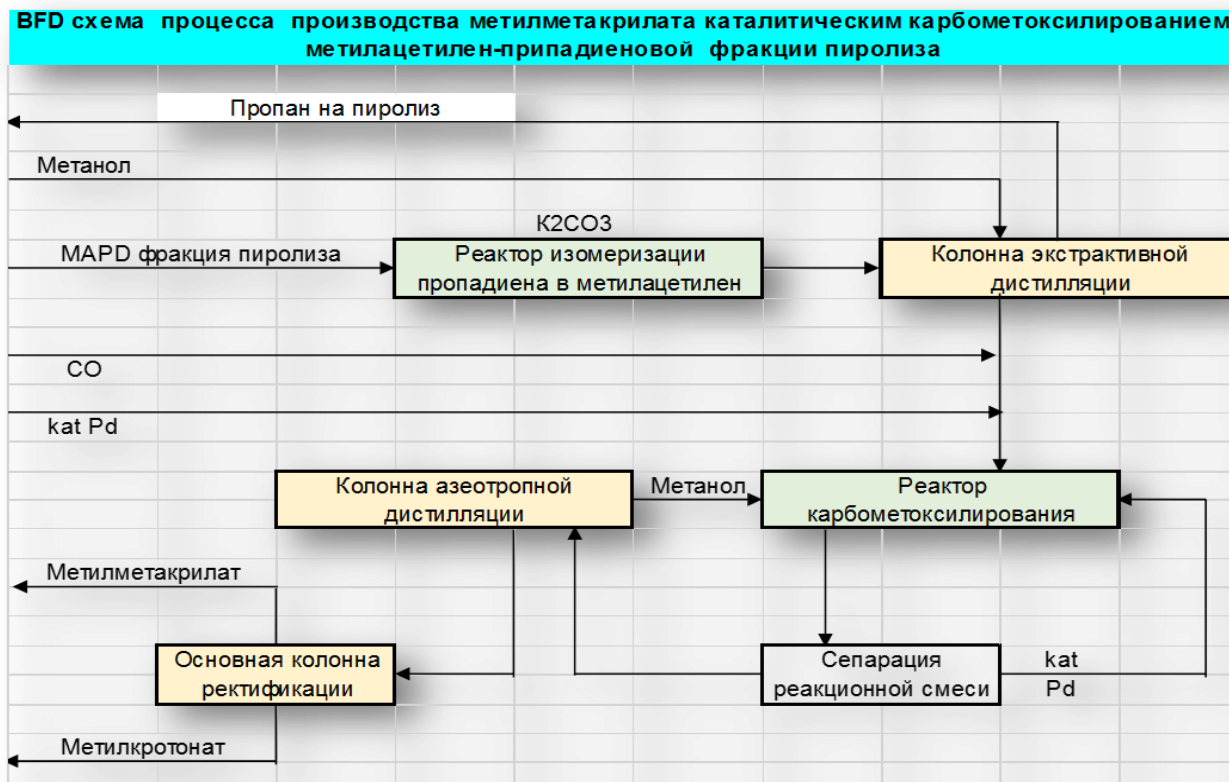
Исходные данные приведены в **Приложениях 1-4**. Общий объем текстового материала составил:

- Симуляция представлена в Aspen Hysys –96 листов
- PFD схемы, описание процесса и материальный баланс – 12 листов
- Характеристика сырья, полуфабрикатов и готовой продукции – 8 листов
- Опросные листы на оборудования и описание оборудования –34 листа
- Оценка затрат и сроков окупаемости – 5 листов

3. BFD схема процесса, материальный баланс и краткое описание технологии

Все стадии процесса принципиально отражены на **Схеме 1**

Схема 1.



Материальный баланс процесса представлен в **Таблице 1.**

Таблица 1.

Материальный баланс производства метилметакрилата каталитическим карбометоксилированием метилацетиленовой фракции				
Сырьё	%	т/год	кг/час	Примечание
Пропан-пропадиен-метилацетиленовая фракция пиролиза	12.56%	7,539.70	942.46	Расходы указаны при рабочих давлениях
Моноксид углерода	35.65%	21,403.84	2,675.48	
Метанол	51.79%	31,089.08	3,886.13	
Итого	100.00%	60,032.61	7,504.08	
Продукты переработки	%	т/год	м3/час	
Пропан	3.51%	2,104.21	263.03	Рецикл на пиролиз
Метилметакрилат	85.40%	51,266.53	6,408.32	На склад
Метилкротонат	3.35%	2,008.80	251.10	На склад или на сжигание
Эмисии	7.76%	4,656.50	582.06	На факел
Итого	100.01%	60,036.03	7,504.50	

Фракция С3 с установки пиролиза состоящая из:

- метилацетилена 23-27% масс.
- пропадиена 23-27% масс
- пропилена до 2% масс.
- пропана до 50% масс

поступает в емкость промежуточного хранения и подается насосом с давлением до 22 бар/30°C в реактор изомеризации R-100. Катализатором процесса изомеризации пропадиена в метилацетилен является карбонат калия.

Реакционная смесь после реактора изомеризации за счет препада давления подается в колонну экстрактивной дистилляции С-100 имеющую 165 тарелок. Колонна работает при давлении верха 18 бар/35°C, куба 19 бар/95°C.

Экстрагирующем агентом является метанол, который подается со склада в верхнюю часть колонны с температурой до 40°C. Выбор метанола в качестве экстрагента определен тем, что метанол является и сырьевой составляющей процесса. Реакционная смесь разделяется в экстракционной колонне на:

- пропан и остатки пропадиена выводятся с верха колонны, конденсируются и после сепарации метанола отправляются на пиролиз, как сырье
- метилацетилен, с содержанием пропадиена не более 1.0% масс., и метанол выводятся с куба колонны

Реакционная смесь из куба колонны состоящая из метилацетилена и метанола подается в реактор карбометоксилирования R-200. Подача производится от насоса с давлением 60 бар с предварительным охлаждением до 80°C. В этот же поток через смеси-

тель подается монооксид углерода и катализатор в виде раствора ацетата палладия (II) и бис-(3-хлорфенил)-(2-пиридил) фосфина в метансульфоновой кислоте.

Снятие тепла реакции производится в выносном холодильнике для этого часть реакционной смеси с температурой 94°C забирается насосом с нижней части реактора и через холодильник, где охлаждается до 80°C, рециркулирует. Селективность процесса по метилметакрилату 98-99%. Перемешивание в реакторе производится циркуляционными насосами.

Реакционная смесь после реактора подается в сепаратор под каплеотбойные сетки, перед сепаратором установлен редуцирующий клапан, который сбрасывает давление от 60 до 1.2 бара, т.е продукты реакции вскипают и испаряются, а раствор катализатора с нижней части сепаратора насосом возвращается в реактор. Наличие в растворе катализатора небольших количеств продукта не имеет значения. Подбор давления в сепараторе производится таким образом, что бы содержание метансульфоновой кислоты в паровой фазе не превышало 1-5 ppm.

Пары с верха сепаратора компримируются до давления 3.0 бар и подаются в верхнюю часть колонны азеотропной дистилляции С-200 имеющую 15 тарелок. Давление верха 2.5 бар/65°C, куба 3.2 бар/130°C. Верхний продукт является азеотропом состоящим на 95% из метанола и 5% метилметакрилата, который используется в качестве флегмы, а балансовое количество возвращается в колонну экстрактивной дистилляции С-100. Кубовый продукт состоящий из метилметакрилата и небольших количеств тяжелых продуктов – метилкротоната подается насосом в среднюю часть ректификационной колонны С-300 для отделения тяжелых.

Колонна С-300 имеет 92 тарелки и работает при давлении верха 0.9 бар/115°C, куба 1.4 бар/125°C. Продуктом верха является метилметакрилат с чистотой 99.93%, после конденсации и охлаждения метилметакрилат подается на склад. В поток дозируется ингибитор 4-метоксифенол.

Кубовый продукт метилкротонат после охлаждения подается на склад.

Приготовление катализатора состоящего из ацетата палладия (II) и бис-(3-хлорфенил)-(2-пиридил) фосфина производится растворением в метансульфоновой кислоте при температуре до 50°C в смесителе под азотной подушкой.

4. Достаточность и обоснованность опросных листов на оборудование. Ценовые характеристики

В **Таблице 2** приведено основное оборудование процесса, 36 единиц. Материал изготовления и основные рабочие параметры приведены в технологических опросных листах.

Таблица 2.

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

В **Таблице 3** представлена оценка стоимости переданного оборудования, что составляет 46.9 млн долл.

Таблица 3.

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

5. Адаптация технологической модели к производственному процессу

Показатели качество получаемого метилметакрилата приведены в **Таблице 4**.

Таблица 4.

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

Использование (MAPD) фракции пиролиза для производства метилметакрилата и далее полиметилметакрилата является перспективным направлением. Мы уверены, что просмотры референцев по BASF-процессу и альфа-процессу подтвердят наличие реализованных промышленных установок. В переданном дизайн-проекте приведены материалы по разработке собственной реплики с основными отличиями от аналогов:

-////////////////////////////////////

-////////////////////////////////////

-////////////////////////////////////

-////////////////////////////////////

Наиболее узким местом процесса является использование катализатора в растворе и его извлечение из реакционной смеси с последующей рециркуляцией, в случае разработки стационарной каталитической системы в неподвижном слое перспективы промышленного использования возрастут.

Альтернативой является использование (MAPD) фракции, как замена ацетилену, причем экономика в этом случае более очевидна, чем в случае химического процесса.

6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права

Разработчики технологии в настоящий момент выполнили:

- выбор катализатора на основе ацетата палладия (II) и бис-(3-хлорфенил)-(2-пиридил) фосфина, который коммерчески доступен и лицензия на его производство не требуется

*Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014*

<https://makston-engineering.ru/>

- кинетическую модель процесса являющуюся собственной разработкой авторов и именно она была использована для первичной симуляции

- определено соотношение сырья и катализатора, а также количество катализатора на каждый из реакторов

- определены кинетические параметры в интервале температур от 80 до 85°C и давлений от 55 до 65 бар.

- выданы технологические опросные листы на все основное оборудование и на 90% вспомогательного

- //////////////////////////////////////

- //////////////////////////////////////

- //////////////////////////////////////

7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса

Представленные материалы являются полноценной основой для базового инжиниринга. Экономика процесса безусловно положительная в случае конфигурации с комплексами пиролиза имеющими легкое сырье – пропан.