

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

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

**MASTER**

Discipline: methyl methacrylate, methylacetylene-propadiene fractions, pyrolysis into olefins, carbomethoxylation, methanol

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

Sign.

Date: 18.12.2019

Обновлено: 15.05.2024



**Аудит технологии производство метилметакрилата 50.000 т/год карбометоксилированием метилацетилен-пропadiensовой (MAPD) фракции пиролиза на Pd катализаторе. Базовый проект, расчет процесса и оборудования.**



Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: [alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:alexander.gadetskiy@inbox.lv)

Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014

Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.

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

## Содержание

1. Введение.....
2. Исходные данные переданные для выполнения технологического аудита.....
3. BFD схема процесса, материальный баланс, краткое описание технологии.....
4. Достаточность и обоснованность опросных листов на оборудование. Ценовые характеристики .....
5. Достаточность баланса энергоресурсов для обоснованности конфигурации ОЗХ и очистных сооружений производственных стоков.....
6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права .....
7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса.....

Полный комплект базового инжиниринга, является достаточно объемным документом <https://makston-engineering.ru/inzhenernyj-servis/post/bazovye-proekty-varianty>

Для аудита технологического процесса исходных данных представленных в этом разделе более чем достаточно, обычно используется не более половины <https://makston-engineering.ru/inzhenernyj-servis/post/bazovye-proekty-varianty#variant3>

Аудиты технологического процесса имеют два перпендикулярных направления:

1. Стандартное сравнение давно и хорошо изученных процессов по ряду показателей между собой <https://makston-engineering.ru/inzhenernyj-servis/post/tehnologicheskij-audit-proektnyh-reshenij-1>

- расходы сырье, катализаторов, химикатов
- расходы энергоресурсов
- удобство технологического обслуживания и технологический сервис
- регулирование процесса
- аппаратное оформление процесса
- удельные затраты на строительство.

Перечень можно дополнять, но это не меняет сути, т.к. по процессам известно все. Одним из примеров является сравнение между собой 7 (семи) технологий промышленного получения диметилкарбоната <https://makston-engineering.ru/bazovyy-proyekt-no4-new>

2. Определение возможности коммерциализации процессов, имеющих принципиально иную технологическую конфигурацию, использующих каталитические системы отличные от применяемых ранее, имеющих принципиально иное аппаратное оформление и. т.д. Примером является нынешний отчет по аудиту.

## 1. Введение

Технологий синтеза метилметакрилата, имеющих 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).

Обзор технологий метилметакрилата по ссылке <https://makston-engineering.ru/blog-zametki/post/proekty-ne-sbyvshih-sya-nadezhd-pmma>

Процесс каталитического карбометоксилирования метилацетилен-пропадиеновой (MAPD) фракции пиролиза в растворе с палладиевым катализатором представлен Shell .

Заказчик не исключает, что процесс реализован и на промышленной установке в одной из стран Залива, но данные не раскрываются. Мы совершенно уверены, что просмотры референций 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>

Технологические данные переданные на аудит не имеют никакого отношения к российским разработчикам и являются репликой технологии Shell, что и определено в Техническом Задании.

## 2. Исходные технологические данные переданные для выполнения аудита

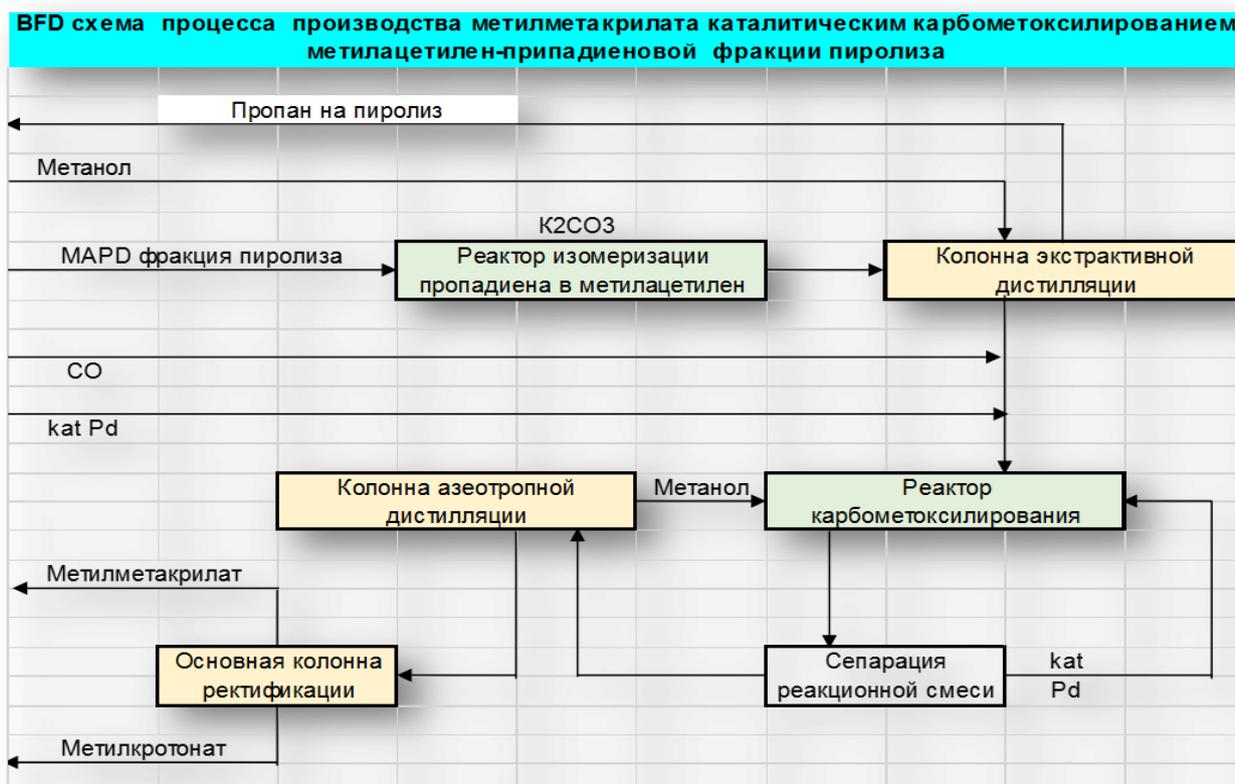
Исходные данные на процесс жидкофазного каталитического карбометоксилирования метилацетилен-пропадиеновой (MAPD) фракции пиролиза с палладиевым катализатором, предоставлены в общем объеме текстового и табличного материала – **845 листов.**

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

На схеме не показано:

- очистка эмиссий, в том числе и сжигание
- очистка сточных вод процесса
- производство монооксида углерода
- регенерация метанола
- очистка метилкротоната до качества товарного продукта

**Схема 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	
<b>Итого</b>	<b>100.00%</b>	<b>60,032.61</b>	<b>7,504.08</b>	
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
<b>Итого</b>	<b>100.01%</b>	<b>60,036.03</b>	<b>7,504.50</b>	

Фракция  $C_3$  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 перепада давления подается в колонну экстрактивной дистилляции С-100 имеющую **//////тарелок**. Колонна работает при температуре и давлении верха **/////////°C**, куба **//////////°C**.

Экстрагирующем агентом является метанол, который подается со склада в верхнюю часть колонны **с ///////////°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 **//////////°C**. В этот же поток через смеситель 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 /////////// 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, чтобы 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 //////////////// тарелок. Температура и давление верха ////////////////°С, куба ////////////////°С.** 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 температуре и давлении верха ////////////////°С, куба ////////////////°С.** 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°С в смесителе под азотной подушкой.

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

В **Таблице 2** приведено основное оборудование процесса, 98 единиц. Материал изготовления и основные рабочие параметры приведены в технологических опросных листах. Представленных данных достаточно для выдачи заказов заводам изготовителям и определения стоимости с точностью не выше 30% по программам стоимостного инжиниринга.

#### **Таблица 2.**

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

В **Таблице 3** представлена оценка стоимости переданного оборудования, что составляет 46.9 млн долл. Выборочная проверка показала, что по реакторам и колоннам оценка достаточно реальная. После составления механических опросных листов эти стоимости достигнут точности 10-15%

#### **Таблица 3.**

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

## 5. Достаточность баланса энергоресурсов для обоснованности конфигурации ОЗХ и очистных сооружений производственных стоков

Расходы энергоресурсов по процессу, а также представленные объемы хранения могут являться исходными данными для проектирования объектов ОЗХ. Расходные показатели представлены в **Таблице 4**, объекты ОЗХ с характеристиками в **Таблице 5**.

**Таблица 4**

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

**Таблица 5**

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

В документации по ОЗХ не представлена:

- очистка эмиссий, в том числе и сжигание
- очистка сточных вод процесса
- производство монооксида углерода
- регенерация метанола

В отношении производства монооксида углерода указывается, что подача производится со стороны с параметрами, которые требуются

## 6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права

Представленные материалы рассматриваются, как сокращенный базовый проект.

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

- реакторный блок в принципиально иной технологической конфигурации, чем это имеется у Shell

- 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

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

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

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  
Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.

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

- //

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.

## 7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса

7.1 Представленные материалы являются полноценной основой для базового инжиниринга. Предварительно, экономика процесса безусловно положительная при конфигурации с комплексами пиролиза имеющими легкое сырье – пропан.

7.2 Выполнение базового проекта является обязательным условием.

7.3 Определение технико-экономических показателей на основе выполненного базового проекта применительно к стране строительства является обязательным условием.

7.4 Определение рынка полиметилметакрилата, применительно к стране строительства, на усмотрение инвестора.

7.5 Инвестор, на основании базового проекта имеет полное право провести патентование и лицензирование процесса.

Особые условия применительно к разработчику технологии

7.6 //

7.7 //

7.8 //

**Вывод.** Коммерческое использование процесса, а также его масштабирование вполне допустимо и реализуемо при выполнении п. 7.1-7.8.