

抽余 C₄ 氧化法生产 MMA 工艺流程模拟与优化

朱 静^{1*}, 王连龙^{1,2}, 班玉凤¹, 吴文涛², 顾国威^{1,2}

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003; 2. 中石油辽阳石化分公司, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: 设计了以抽余 C₄ 为原料、两步氧化制备 MMA 的工艺流程。该流程具有合成路线短、投资费用少、MMA 产率高等优点。运用 Aspen Plus 模拟软件分别对工艺流程中的 3 个工段进行了模拟, 并以 T4003 塔为例, 介绍了运用 Aspen Plus 中 Sensitivity 模块对塔的操作参数进行模拟优化的过程, 优化后的参数为: 理论塔板数 47、回流比 4.2、萃取剂用量 240 kmol/h、原料及萃取剂进料位置分别为 38 和 44 块塔板。

关键词: MMA; 两步氧化法; Aspen Plus; 模拟; 优化

中图分类号: TQ015.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0319-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.066

Simulation and optimization of MMA production process by raffinate C₄ oxidation

ZHU Jing^{1*}, WANG Lian-long^{1,2}, BAN Yu-feng¹, WU Wen-tao², GU Guo-wei^{1,2}

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. PetroChina Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang 111003, China)

Abstract: As an important organic chemical raw material and chemical product, MMA is widely used in many fields, and its apparent consumption is increasing year by year. Various technological processes for producing MMA have their own advantages and disadvantages. A process scheme of producing MMA by two-step oxidation with raffinate C₄ as raw material is designed, with advantages of short synthetic route, low investment and high MMA yield. Three sections of this process are respectively simulated by Aspen Plus simulation software. Taking T4003 tower as an example, the simulation optimization of its operating parameters is introduced. The optimized parameters are determined that the number of theoretical plates is 47, reflux ratio is 4.2, extractant dosage is 240 kmol·h⁻¹, raw material is fed at the 38th plate and the extractant is fed at the 44th plate.

Key words: MMA; two-step oxidation method; Aspen Plus; simulation; optimization

甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为一种重要的有机化学原料和化工产品,被广泛应用在汽车、建筑、航空、电子、电气、光学产品、仪器等多个领域^[1-2],主要用于生产有机玻璃,是国民经济发展的重要化工原料^[3]。2015—2019年我国MMA产能逐年增加,表观消费量也呈增长态势^[4]。《中国石油和化工大宗产品年度报告》(2020版)中也指出,2018年世界MMA生产能力同比增长2.4%,2019年我国MMA产能增速总体较快,产能同比增长10.8%,预测2021年产能将达110万t/a,表观消费量将达到110万t,供需基本平衡^[5]。

MMA生产工艺主要有:①丙酮腈醇法(ACH法),该法具有技术先进、成熟可靠、MMA收率高等优势,不足之处是氢氰酸有剧毒、对设备要求高、污染大等;②德国BASF公司的乙烯羰基化法,该法工

艺简单、原料易得,具有一定的竞争力,但有催化剂选择性差、寿命短、甲基丙烯醛(MAL)氧化成本较高等缺点,同时该工艺一直由BASF公司垄断;③改进丙酮腈醇法(MGC法),该法工艺比较简单、原料可循环利用、无废酸产生,但工艺路线相对复杂、投资大、能耗高、MMA回收率较低;④异丁烯氧化法,该法具有减少有害物质使用、设备投资小、工艺简单等特点^[6-10]。异丁烯氧化法有三步法、两步法和一步法3种工艺^[11-12]:三步氧化法原子利用率高、催化剂活性高、选择性好,但工艺流程长、成本高、收率低;两步氧化法工艺合成路线短、投资费用低、副产物少、MMA产率高,但催化剂使用寿命短;一步氧化法工艺可简化工序、降低成本,但目前尚未找到一种高效催化剂可使异丁烯两步氧化变为一步氧化得到MMA,这将是一个开创性的工作。

收稿日期:2021-01-20;修回日期:2021-05-20

作者简介:朱静(1977-),女,硕士,副教授,主要从事绿色催化研究,通讯联系人, zhujingw@126.com。

有研究者指出,目前 MMA 的生产主要是从丙酮或异丁烯(主要在亚洲)开始的路线,全球只有 10% 的生产是基于乙烯(C_2)^[13]。赢创公司开发了一种“独特”的 MMA 生产新工艺,命名为“LIMA”。该工艺能源消耗相对较少,CO₂ 排放量可减少 40%^[14-15],但关于该工艺的报道均是一些简报,可参考的文献较少。

本文设计了以抽余 C₄ 为原料,异丁烯两步法生产优等品 MMA 的工艺流程,并运用 Aspen Plus 软件对工艺流程进行了模拟。又运用 Aspen Plus 软件中的 Sensitivity 模块对塔的操作参数进行了模拟优化,确定最佳操作参数,以生产高纯度 MMA 产品。

1 原料组成

以某公司乙烯蒸汽裂解装置副产的抽余 C₄ 馏分为原料,其组成如表 1 所示。

表 1 抽余 C₄ 组成

组分	异丁烷	异丁烯	1-丁烯	顺-2-丁烯
含量/%	4.84	42.02	35.13	8.22
组分	反-2-丁烯	1,3-丁二烯	正丁烷	
含量/%	2.49	0.11	7.19	

2 工艺流程模拟

采用异丁烯两步氧化法生产 MMA,整个工艺过程包括原料预处理工段、MAL 及 MMA 合成工段、MMA 精制工段,生产的 MMA 产品纯度可达优等品要求。

2.1 原料预处理工段

原料预处理工段是通过萃取精馏将抽余 C₄ 混合物分离为异丁烯、1-丁烯、异丁烷及其他 C₄ 混合物,所用萃取剂为 NMP,其工艺流程如图 1 所示。

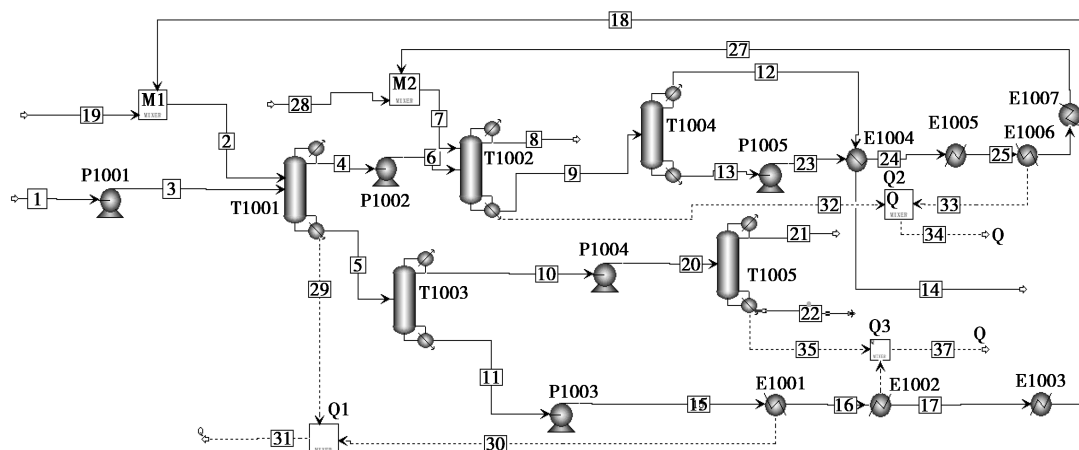


图 1 原料预处理工段流程图

来自烯烃厂的抽余 C₄ 与 NMP 进入 T1001 原料萃取精馏塔进行萃取精馏,塔顶为异丁烯与异丁烷等的混合物,塔底为正丁烷、1-丁烯、二丁烯等重组分和萃取剂 NMP 的混合物。塔顶产物进入 T1002 异丁烯萃取精馏塔,再次与 NMP 进行萃取精馏,塔顶为异丁烷, T1002 塔底为异丁烯和 NMP 混合物,进入 T1004 NMP 回收塔 1。T1004 塔顶为纯度 99.26% 的异丁烯产品,经预热后送至 MAL 及 MMA 合成工段,塔底为 NMP 返回至 T1002 循环使用。T1001 塔底产物进入 T1003 NMP 回收塔 2, T1003 塔底产物 NMP 返回至 T1001 循环使用, T1005 塔顶产物为 1-丁烯,作为副产物送至 1-丁烯产品储罐,塔底为 2-丁烯、1,3-丁二烯的混合物,与 T1002 塔顶产物异丁烷混合后作为液化气产品送至液化气储罐。

2.2 MAL 及 MMA 合成工段

将原料预处理工段分离的异丁烯经两部氧化法生成 MMA,其中第 1 步先生成 MAL, MAL 再进一步氧化生成 MMA。其工艺流程如图 2 所示。

来自原料预处理车间的异丁烯与空气混合后经 F2001 加热炉加热至 362℃ 送入 R2002 MAL 反应器,在催化剂(Mo-Bi)的作用下发生氧化反应生成 MAL,反应温度保持在 380℃。出反应器的物料经 E2001 急冷器回收能量后送入 T2001 脱水塔,经加入的循环甲醇降温冷凝后得到的废水由塔底排出送至污水处理中心,塔顶气相进入 T2002 MAL 回收塔。T2002 塔顶物料经塔顶冷凝器部分冷凝后,液相作为回流返回至塔内,气相经 D2003 降温至 -46℃ 冷凝后送至气柜处理,塔底为 MAL 和甲醇混

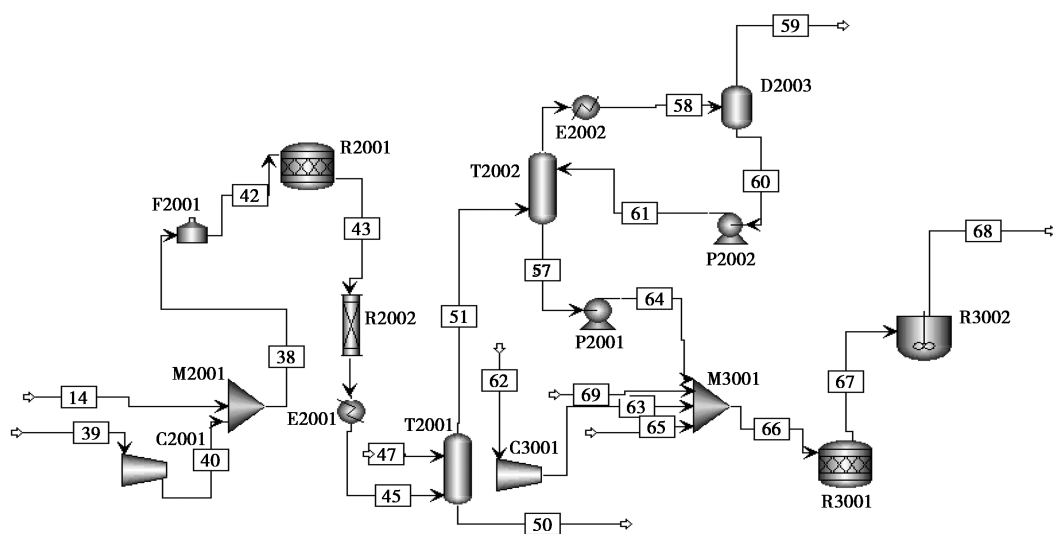


图 2 MAL 及 MMA 合成工段流程图

合物,与空气、新鲜甲醇及循环甲醇混合后送入 R3002 MMA 反应釜反应制取 MMA。为保证反应的选择性,反应温度维持在 50℃ 左右,反应后的粗

MMA 由反应器底部流出送入 MMA 精制车间。

2.3 MMA 精制工段

MMA 精制工艺流程如图 3 所示。

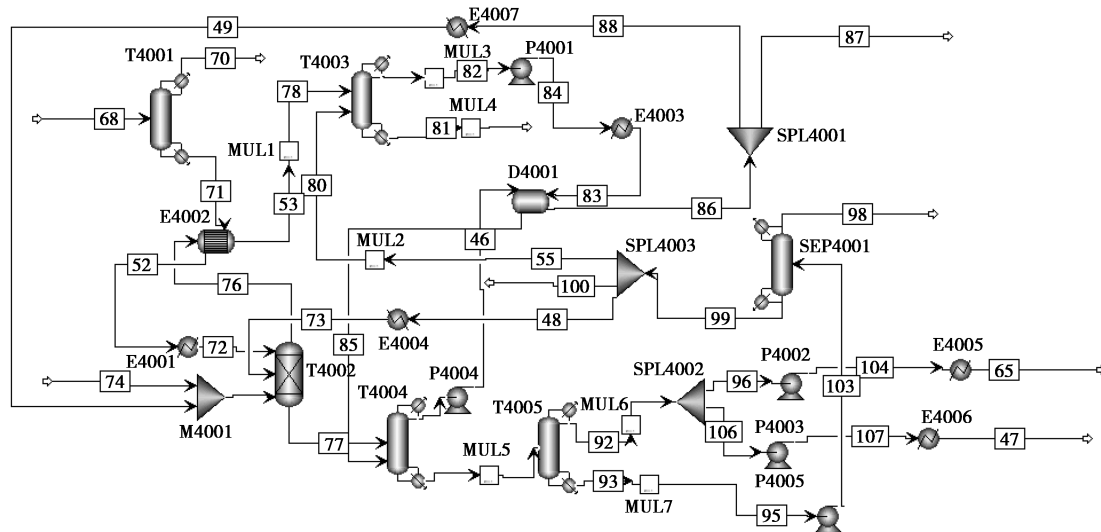


图 3 MMA 精制工段流程图

来自 MMA 合成车间的粗 MMA 进入 T4001 脱 CO₂ 塔,塔顶废气送至气柜处理,塔底物料经 E4002 萃取塔顶换热器与 T4002 塔顶物料换热后进入 E4001 萃取塔换热器,降温至 45℃,由第 1 块板进入 T4002 萃取塔进行水-正己烷双溶剂萃取,其中水由第 3 块塔板进入,正己烷由塔底进入。

T4002 塔顶物料经 E4002 与 T4001 塔底物料换热后进入 T4003 脱己烷塔 A/B,与塔底部加入的水进行共沸精馏,塔底产品 MMA 至罐区。塔顶脱除的正己烷经脱己烷塔 A/B 塔顶换热器后进入 D4001 分层器,部分抽出经 E4001 循环己烷换热器换热后由第 30 层塔板进入 T4002 萃取塔,另一部分

由第 13 层塔板进入 T4004 脱己烷塔进一步脱除己烷。脱己烷塔顶脱除己烷循环至 D4001 分层器,塔底物料由第 21 板进入 T4005 A/B 甲醇回收塔回收甲醇,塔顶冷凝后的甲醇由泵抽出经 E4006 甲醇回收塔顶产品换热器冷凝到 45℃ 循环至 T2001 脱水塔,由第 1 层塔板进入;另一部分由泵抽出经 E4005 甲醇回收塔顶产品换热器冷凝到 45℃ 循环至 R3001 A/B MMA 反应器循环使用。塔底分离出来的水由泵抽出进入 SEP4001 分凝器,分凝器中加入氢氧化钙中和甲基丙烯酸(MAA),形成的废液与水分离,废液至废液处理装置处理,分离出的水一部分由第 40 层塔板返回至 T4003 A/B 脱己烷塔 A/

B 循环使用;另一部分经 E4004 循环水换热器冷凝至 45℃ 后由第 3 层塔板进入 T4002 萃取塔循环使用。

3 己烷回收塔 A 的优化

在确定了 MMA 生产工艺流程后,利用 Aspen Plus 模拟软件对原料预化工段、MAL 及 MMA 合成工段、MMA 精制工段进行了模拟与优化。优化参数主要包括各精馏塔的理论塔板数、回流比、进料板位置、萃取剂用量以及反应器操作参数等。本论文主要以己烷回收塔 A (T4003) 为例介绍模拟优化参数。

己烷回收塔 A 为萃取精馏塔,其作用是分离 MMA 及正己烷,所用萃取剂为水,塔顶产品主要为正己烷和水的混合物,塔底产品主要为 MMA。为了提高该塔的分选效果,利用 Aspen Plus 中 Sensitivity 对其塔板数、回流比、萃取剂用量及进料(原料及萃取剂)位置进行模拟优化,以得到最佳操作条件。

3.1 理论塔板数的优化

理论塔板数可以作为衡量实际塔板分离效果的一个标准,也是影响精馏塔分离效果的一个重要因素。在其他条件不变的情况下,利用 Aspen Plus 中 Sensitivity 对理论塔板数进行模拟优化,考察其对塔顶产品中 MMA 摩尔流量及塔底产品中正己烷摩尔流量的影响,结果如图 4 所示。

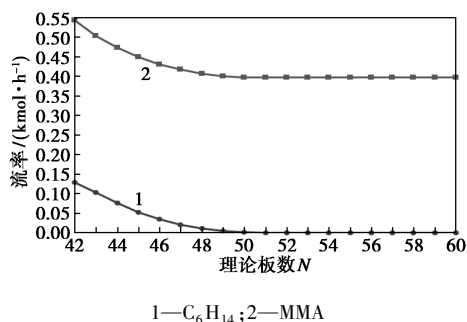


图 4 理论塔板数对塔顶及塔底产品的影响

由图 4 可知,随着理论塔板数的增加,塔顶产品中 MMA 的摩尔流量及塔底产品中正己烷的摩尔流量均呈下降趋势,且当理论塔板数低于 47 时, MMA 及正己烷的摩尔流量下降较快,说明理论塔板数的增加大大提高了精馏塔的分选效果;当理论塔板数高于 47 时, MMA 及正己烷的摩尔流量变化趋于平稳,说明增加塔板数对分离效果的提高影响不大,相反会增加塔内流动阻力及设备成本。因此理论塔板数定为 47。

3.2 回流比的优化

回流比是影响精馏塔连续稳定操作的必要条件之一,生产中经常用改变回流比来调节、控制产品的质量。

己烷回收塔的回流比大小是影响己烷回收塔中正己烷与 MMA 分离的重要因素。保持己烷回收塔原料进料量及位置、萃取剂水的进料位置及用量、理论塔板数不变,利用 Aspen Plus 中 Sensitivity 进行模拟优化,考察回流比对塔顶产品中 MMA 摩尔流量及塔底产品中正己烷摩尔流量的影响,其结果如图 5 所示。

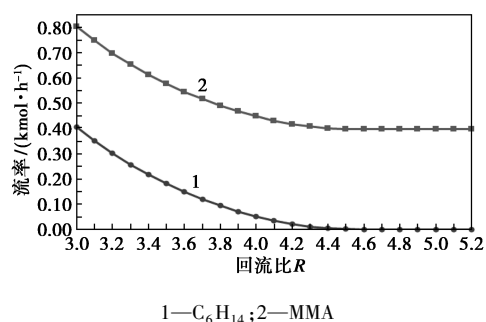


图 5 回流比对塔顶和塔底产品的影响

由图 5 可知,随着回流比的增加,塔顶产品中 MMA 的摩尔流量及塔底产品中正己烷的摩尔流量均呈下降趋势。当回流比小于 4.2 时, MMA 及正己烷的摩尔流量下降比较明显;当回流比大于 4.2 时, MMA 及正己烷的摩尔流量下降趋于平稳,说明回流比再继续增加,对两者的影响不明显,但增加了精馏塔的操作费用。因此回流比选为 4.2。

3.3 萃取剂用量的优化

水作为共沸剂分离正己烷和 MMA,其用量是影响分离效果的主要因素。在理论塔板数及其他操作条件不变的情况下,利用 Aspen Plus 中 Sensitivity 进行模拟优化,考察萃取剂水的用量对塔顶产品中 MMA 及塔底产品中正己烷摩尔流量的影响,结果如图 6 所示。

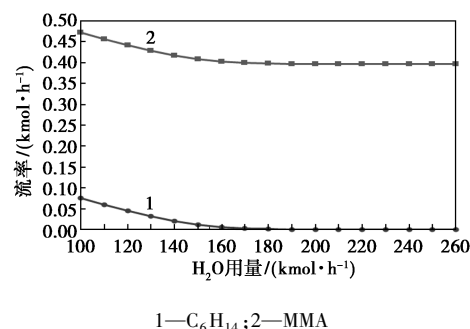


图 6 水量对塔顶及塔底产品的影响

由图6可知,随着萃取剂水用量的增加,塔底产品中正己烷的摩尔流量及塔顶产品中 MMA 的摩尔流量呈下降趋势。当水用量低于 160 kmol/h 时,正己烷流量及 MMA 流量明显下降,继续增加水的用量,2 个产品的流量变化幅度渐缓和,当水用量大于 240 kmol/h 后正己烷及 MMA 流量变化趋于平稳,说明再继续增加水用量对产品流量的影响较小。

共沸剂水的用量太少,没有足够的水与正己烷形成共沸物,使一部分正己烷无法与水形成共沸物从塔顶分离出来,而一部分 MMA 反而从塔顶分离出来,造成分离效果较差;水的用量过大,水相对于正己烷过量,过量的水留在塔底产品中,导致塔底产品不纯,且水量增加将增大后续废水的分离与处理成本。综合考虑,水的用量选为 240 kmol/h。

3.4 进料位置的优化

对于精馏塔来说,在理论塔板数、回流比及萃取剂用量一定的情况下,进料位置的改变必然会影响塔顶及塔底产品的摩尔流量,即影响精馏塔的分馏效果。利用 Aspen Plus 中 Sensitivity 对进料位置进行模拟优化,其结果如图7及图8所示。

3.4.1 原料进料位置的优化

图7为原料进料位置对塔顶及塔底产品摩尔流量影响的模拟优化图。

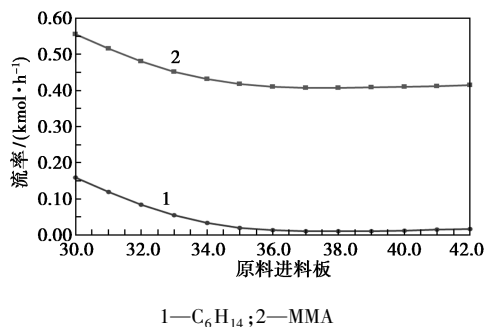


图7 原料进料板位置对塔顶和塔底产品的影响

由图7可以看出,随着进料位置的下移,塔顶产品中 MMA 的摩尔流量及塔底产品中正己烷的摩尔流量均是先呈下降趋势再略有升高。其主要原因是在理论塔板数不变的情况下,进料位置下移意味着精馏段增加,提高了分离效果,但并不是进料位置越低越好。进料位置越低意味着提馏段太短,使得塔底产品中混入更多的轻组分,从而影响分离效果。因此选择原料在第38块塔板进料。

3.4.2 萃取剂进料位置的优化

图8为萃取剂水的进料位置对塔顶产品中 MMA 及正己烷摩尔流量影响的模拟优化图。

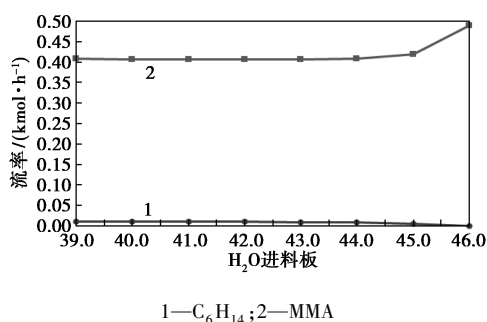


图8 萃取剂进料板位置对塔顶和塔底产品的影响

由图8可知,随着萃取剂进料位置的下移,塔顶产品中 MMA 的摩尔流量先略有下降后再升高,而正己烷摩尔流量一直呈下降趋势。萃取剂进料位置越高,萃取剂与原料接触越不完全,分离效果越差。当萃取剂在第44块塔板进料时塔顶产品中 MMA 的流量最低而正己烷的流量相对较高,精馏塔的分馏效果最佳。

4 结论

(1)提出了以抽余 C₄ 为原料,采用两步氧化法制备 MMA 的工艺方案。

(2)利用 Aspen Plus 模拟软件对 MMA 生产工艺流程进行了模拟,整个流程分为原料预处理工段、MAL 合成及 MMA 合成工段及 MMA 精制工段3个工段。

(3)以 T4003 塔为例介绍了利用 Aspen Plus 中 Sensitivity 对塔的操作参数进行模拟优化的过程,优化后的参数:理论塔板数为47、回流比为4.2、萃取剂用量为240 kmol/h、原料及萃取剂进料位置分别为38和44块塔板。

参考文献

- [1] 徐红娟. 甲基丙烯酸甲酯的生产技术及国内外发展现状[J]. 中氮肥, 2016, (4): 77-80.
- [2] 周春艳, 付伟, 张子龙, 等. 甲基丙烯酸甲酯市场分析[J]. 化学工业, 2019, 37(4): 42-47.
- [3] 双玥. 甲基丙烯酸甲酯生产工艺及其经济性比较[J]. 化学工业, 2014, 32(7): 27-31.
- [4] 王宁. 甲基丙烯酸甲酯(MMA)工艺技术进展及技术经济分析[J]. 上海化工, 2020, 45(3): 25-29.
- [5] 中国化工经济技术发展中心. 中国石油和化工大宗产品年度报告(2020版)[G]. 北京: 中国石油和化工经济分析, 2020.
- [6] 石永杰, 孙向前, 石好亮, 等. 甲基丙烯酸甲酯工业化合成技术研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2020, 28(5): 38-43.
- [7] 彭程, 唐春, 谢继阳, 等. 甲基丙烯酸甲酯清洁合成及催化剂研究进展[J]. 石油化工, 2019, 48(11): 1180-1187.

(下转第327页)

表4 脱硫和湿除废水水质分析 mg/L

项目	100%负荷		45%负荷		标准
	脱硫废水	湿除废水	脱硫废水	湿除废水	
pH	—	7.26	—	7.57	6~9
硫酸盐	12	350	69	563	2000
硫化物	0.024	0.029	0.066	0.025	1.0
悬浮物	66	84	182	62	70
铜	<0.05	<0.05	0.07	<0.05	—
锌	<0.05	0.05	0.18	<0.05	2.0
铅	<0.2	<0.2	1.3	0.3	1.0
镍	<0.05	<0.05	0.49	0.1	1.0
镉	<0.05	<0.05	0.16	<0.05	0.1
铁	0.11	0.36	1.72	1.98	—
汞	0.00017	0.00022	0.001	0.004	0.05
锰	1.67	0.99	0.686	0.221	—
铬	0.014	0.025	0.174	0.008	1.5
钙	217	54.6	<2	68.1	—
镁	160	49.1	47.9	45.1	—

参考文献

3 结论

本文针对1 000 MW 超低排放燃煤机组,开展了不同负荷下湿法脱硫和湿式电除尘的运行性能研究及废水水质分析,主要结论如下:

(1)不同负荷下试验机组脱硫塔性能优越,脱硫效率均高于99%,SO₂ 排放浓度均小于10 mg/m³,远低于超低排放限值;日常运行过程中还应加强石灰石品质管理和脱硫石膏浆液处理,提高脱硫副产物综合利用价值。

(2)湿式电除尘可以实现液滴的深度脱除,且高负荷时性能更优越,取决于小液滴在阳极水膜层中的传质扩散条件。

(3)脱硫和湿除废水中pH、硫酸盐、硫化物、悬浮物、重金属含量基本满足DL/T 997—2006标准要求,但悬浮物含量相对较高,废水处理过程还需强化颗粒的沉淀和絮凝效果。

(上接第323页)

[8] 谭捷.甲基丙烯酸甲酯的生产技术及其研究进展[J].乙醛醋酸化工,2017,(1):21-23.

[9] 左杰,田绍友.甲基丙烯酸甲酯工业化合成路线及发展状况[J].天津化工,2017,31(3):13-15.

[10] 许立强,邵晶晶,党伟荣,等.醋酸甲酯合成甲基丙烯酸甲酯的研究进展[J].现代化工,2020,40(6):51-56.

[11] 贾志光,雷鸣.异丁烯氧化法生产甲基丙烯酸甲酯研究进展[J].石化技术,2008,15(4):52-55.

[1] 刘备.煤电机组的超低排放技术与发展综述[J].河南科技,2017,(23):120-125.

[2] 周洪光,赵磊,陈创社,等.燃用神华煤火电厂近零排放技术路线与工程应用[J].中国电力,2015,48(5):89-92.

[3] 王树民,宋畅,陈寅彪,等.燃煤电厂大气污染物“近零排放”技术研究及工程应用[J].环境科学研究,2015,28(4):487-494.

[4] 靳琳芳.燃煤烟气污染物超低排放技术综述及排放效益分析[J].绿色科技,2017,19(20):70-73.

[5] 张军,郑成航,张涌新,等.某1 000 MW 燃煤机组超低排放电厂烟气污染物排放测试及其特性分析[J].中国电机工程学报,2016,36(5):1310-1314.

[6] 王文彪,许月阳,薛建明,等.燃煤电厂脱硫技术研究进展及建议[J].电力科技与环保,2020,36(3):1-5.

[7] 庞冬,贾尔恒·阿哈提,何秉宇,等.某火电厂湿法脱硫废水水质分析及处理工艺优化[J].水处理技术,2018,44(8):89-93.

[8] 康鼎.燃煤电厂脱硫废水处理工艺研究[D].北京:北京交通大学,2019.

[9] Zheng L, Jiao Y, Zhong H, *et al.* Insight into the magnetic lime coagulation-membrane distillation process for desulfurization wastewater treatment: From pollutant removal feature to membrane fouling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 122202.

[10] Han X, Zhang D, Yan J, *et al.* Process development of flue gas desulphurization wastewater treatment in coal-fired power plants towards zero liquid discharge: Energetic, economic and environmental analyses[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261: 121144.

[11] 王敏琪.火电厂湿式烟气脱硫废水特性及处理系统研究[D].杭州:浙江工业大学,2013.

[12] 王树民,张翼,刘吉臻.燃煤电厂细颗粒物控制技术集成应用及“近零排放”特性[J].环境科学研究,2016,29(9):1256-1263.

[13] 史斌,郑川江.对湿式电除尘技术及其在燃煤电厂中的应用分析[J].电力设备管理,2020,(4):110-112.

[14] Yang Z D, Zheng C H, Chang Q Y, *et al.* Fine particle migration and collection in a wet electrostatic precipitator[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2017, 67(4): 498-506.

[15] 周艳明,张鸿,吴仁军,等.FGD 系统运行对出口烟尘排放影响的研究[J].湖南电力,2015,35(3):16-22.

[16] 陈凯华,宋存义,李强,等.湿法烟气脱硫系统中折板式除雾器性能的数值模拟[J].环境工程学报,2007,1(7):91-96.

[17] 陈洪涛,施依娜,陆俊超,等.石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统中锰元素的行为方式研究[J].华东电力,2010,38(10):1611-1614. ■

[12] Koichi K. Integrated method for producing methyl methacrylate and hydrogen cyanide; US6075162[P]. 2002-06-13.

[13] Gerald O. A new C₂-based production route to MMA[J]. Chemical Engineering, 2017, 124(11): 7.

[14] 中国石化有机原料科技情报中心站. 赢创公司正在开发“LiMA”甲基丙烯酸甲酯生产新工艺(简讯)[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(1): 108.

[15] Evonik. Evonik introduces new MMA production process[J]. Focus on Catalysts, 2017, 2017, (11): 6. ■