

# 隔壁塔分离甲基丙烯酸甲酯的工艺研究

张卫江, 孟 龔, 徐 姣\*  
(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**在回收废有机玻璃再生生产甲基丙烯酸甲酯的工艺路线中,甲基丙烯酸甲酯的粗产品需要进行精制分离以达到更高的质量分数。对这一技术工艺进行研究,设计了隔壁塔工艺流程,同时设计了一个双塔流程作为基础和对比。利用总年度费用作为目标函数对精馏过程进行了全局经济优化,得到了最佳的工艺参数。结果显示,隔壁塔流程可以节约43.5%的能量和22.3%总年度费用,具有更好的经济优势。

**关键词:**精馏;隔壁塔;甲基丙烯酸甲酯

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0161-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.038

## Design and optimization of dividing wall column for a methyl methacrylate separation process

ZHANG Wei-jiang, MENG Yan, XU Jiao\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** In an industrial process to produce methyl methacrylate (MMA) with recycling acrylic plastics, the crude MMA product needs to be separated to get a higher purity. In this work, a dividing wall column (DWC) process is developed and a two-tower flow is designed as the foundation and control. Using total annual cost (TAC) as the objective function, the optimal design of the conventional two-column process and the DWC process is investigated. It is revealed that proposed DWC process can save 43.5% of energy. Significant reduction on the total annual cost (22.3%) can also be realized with the additional benefit of having only one column shell.

**Key words:** distillation; dividing wall column; methyl methacrylate

甲基丙烯酸甲酯(MMA)分子式为 $C_5H_8O_2$ ,常温下为无色挥发性液体,是重要的有机化工原料之一,应用于涂料、乳液树脂、黏合剂、PVC树脂改性剂等方面。此外,其主要下游产品聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有优良的透光性和电绝缘性,是制造飞机、车船、仪器仪表透明件,光学镜片、医疗卫生、文教用品的好材料。近年来,由于下游产品的不断开发,MMA的需求量不断上涨,市场前景良好<sup>[1-5]</sup>。

尽管在20世纪80年代后开发出了多样化的MMA生产路线,但是由于设备投资、工艺复杂性等多种问题,最早在20世纪30年代就实现工业化的ACH路线仍是世界上生产MMA的最主要方法,同时我国生产MMA也主要采用最传统的ACH路线。但ACH路线仍有许多缺点:原料氢氰酸有供应困难、有毒,硫酸对装置有腐蚀,产生大量硫酸氢铵副产物回收投资大,对环境污染大。除此之外,通过废有机玻璃的裂解、提纯精制得到MMA的废有机玻璃路线既可以循环回收废物又可以生产有价值的产品,具有较高的社会效益和经济效益<sup>[5-7]</sup>。但是有关裂解MMA粗产品的精制分离的研究并不完善,

在文献中鲜有报道。隔壁塔是一种单个塔体中实现三元或多元混合物分离的新型精馏塔,与传统精馏塔相比,隔壁塔具有节约能源、节约投资、节约空间的多重优势,使得隔壁塔成为最符合可持续发展理念的现代工艺技术<sup>[8-14]</sup>。

本文中先设计优化了一个传统的双塔流程作为对比,在双塔流程的基础上,建立了隔壁塔流程,通过全局经济优化得到了最优的工艺操作条件,为MMA粗产品精制分离的工业化生产提供了参考。

## 1 原料介绍

待分类的原料为废有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯PMMA)经高温裂解和水油分离等操作后得到的甲基丙烯酸甲酯粗单体,需通过精馏工艺分离脱除剩余的轻组分和重组分,得到高纯度的MMA产品。原料具体组成如下:95.7%(质量分数,下同)的MMA,0.4%的水( $H_2O$ ),0.3%的甲醇( $MeOH$ ),1.2%的丙烯酸甲酯(MA),1.3%的异丁酸甲酯( $C_5H_{10}O_2$ ),0.6%的甲基丙烯酸乙酯(EMA),0.5%的甲基丙烯酸(MAA)。

收稿日期:2016-08-10

作者简介:张卫江(1951-),男,硕士,教授,研究方向为精馏分离,022-27402028, wjzh@tju.edu.cn;徐姣(1972-),女,博士,高级工程师,研究方向为精馏分离,通讯联系人,022-27402028, xujiaohh@163.com。

其中轻组分为水、甲醇、丙烯酸甲酯和异丁酸甲酯,重组分为甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸。在轻组分中,MMA 与水、MMA 与甲醇都会形成低沸点共沸物,因此在精馏分离的轻组分中必然会造成 MMA 的带出。但是由于进料本身中水和甲醇的含量已经很少,分别仅为 0.4% 和 0.3%,仍可以在不使用萃取剂和仅损失少量 MMA 的情况下分离得到高纯度的 MMA 产品。并且得到的轻组分产品可以返回至前面的水油分离操作继续回收其中的 MMA。

产品分离要求(设计规定)如下:①轻组分产品中 MMA 质量分数不超过 20%;②MMA 产品质量分数达到 99.8%。

MMA 为聚合物单体,具有热敏性,在光、热、过氧化物作用下易聚合,不加以控制会造成设备和填料的阻塞,使分离效率下降。为防止温度过高,甲基丙烯酸甲酯发生聚合反应,需采用负压操作,使两塔温度均低于 100℃。

## 2 双塔流程

采用 Aspen Plus 中的严格计算模块 RadFrac 建立双塔流程。第一个精馏塔为脱轻塔(C1),塔顶脱除轻组分,塔底产品进入第二个精馏塔;第二个精馏塔为脱重塔(C2),脱重塔塔顶分离得到 MMA 产品,塔底得到重组分。为防止聚合反应的发生,C1 和 C2 的压力分别设为 0.04 MPa 和 0.02 MPa。在 C1 和 C2 中都有 4 个变量需要被优化确定:总理论板数( $N_{T1}$  和  $N_{T2}$ ),进料板位置( $N_{F1}$  和  $N_{F2}$ ),塔顶流率( $D_1$  和  $D_2$ ),回流比( $RR_1$  和  $RR_2$ )。

对精馏系统的优化,普遍认为总年度费用(TAC)作为目标函数最为合适,总年度费用包含设备费用和操作费用。其表达式如下:

$$TAC(\text{万美元} \cdot \text{a}^{-1}) = CUT + 0.3FCI$$

式中,CUT 为年度公用工程投资;FCI 为固定资本投资。

本文中所考虑的设备为 2 个精馏塔塔体和塔内件及相对应的冷凝器和再沸器。选用的公用工程为冷却水(Refrigerated water,4.43 \$/GJ)和低压蒸汽(Low pressure steam,13.28 \$/GJ)。所有设备费用的计算是通过输入相应的参数在 Turton 的 CAPCOST 中计算完成的<sup>[15]</sup>。

采用一个以 NF 为内圈迭代循环,以 NT 为外圈迭代循环的两塔独立顺序优化的迭代优化程序来优化目标函数 TAC<sup>[16]</sup>。通过上述的迭代优化,可以得到双塔流程的最优操作条件,双塔流程的优化结果

如图 1 所示。

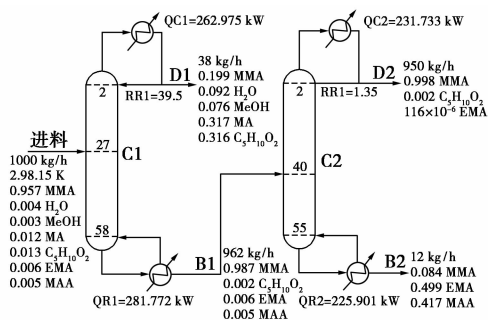


图 1 优化后的双塔流程图

图 1 显示的是双塔流程的模拟优化结果,可以看出,脱轻塔最优的总理论板数为 59,回流比为 39.5;脱重塔最优的总理论板数为 56,回流比为 1.35。分离得到了质量分数为 99.8% 的 MMA 产品,并且回收率可以达到 99.0%。

## 3 隔壁塔流程

### 3.1 设计与优化

采用隔壁塔流程对甲基丙烯酸甲酯粗单体的分离工艺进行模拟设计与优化,并考察隔壁塔流程所带来的节能等方面的优势。尽管隔壁塔具有节约能源、节约投资、节约空间的多重优势,但隔壁塔工业化应用进程仍比较缓慢,其中最主要的原因是缺乏简单直接的设计方法。

当对一个有 3 个产品物流的隔壁塔精馏系统进行设计时,与传统的两塔流程相比,隔壁塔系统的自由度大大增加,需要确定的操作变量大大增加,而传统的两塔流程可以逐塔进行优化,优化相对容易。对于隔壁塔的模拟设计,需要确定和优化的操作变量有:主塔的总理论板数( $N_T$ ),隔板分隔区域的理论板数( $N_D$ ),进料板位置( $N_F$ ),侧线产品出料位置( $N_S$ ),隔板分隔区域的位置( $N_L$ ,分隔区域第一块理论板的位置),回流比( $RR$ ),液相分流( $L$ ),气相分流( $V$ ),塔顶流率( $D$ ),侧线产品流率( $S$ )<sup>[17]</sup>。

隔壁塔具有复杂的内部结构,导致增加了许多操作变量,在设计时需要进行考虑,而事先并不知道在设计时如何选择这些变量合适的初值来保证模拟计算的收敛。Becker 等<sup>[18]</sup>对此提出了启发性的建议,可以为严格的模拟计算提供良好的初值,具体的建议如下:①设计一个传统的两塔流程作为基础;②将隔壁塔的总理论板数设为两塔流程 2 个塔的总理论板数的 80%,即为  $0.8(N_{T1} + N_{T2})$ ;③将隔板的位置设置在全塔 1/3 的中段;④对于塔内气相和液

相的流率,是由再沸器和冷凝器的热负荷决定的,建议将热负荷设置为双塔流程总热负荷的70%;⑤选择均等的气相分流和液相分流。

因此,根据 Becker 等对隔壁塔初值设定建议选取合适的初值,将隔壁塔的总理论板数的初值设为双塔流程2个塔的总理论板数的80%,即  $N_T = 92$ ;将隔板的位置设置在全塔1/3的中段,即  $N_D = 32$ ,  $N_L = 30$ ;选择相等液相分流和气相分流;进料板位置和侧线产品出料位置的初值也根据双塔流程的结果选择为  $N_F = 42$ ,  $N_S = 50$ 。模拟结果显示,所选的初值可以很好地收敛。

为得到最优化的操作变量,以总年度费用(TAC)作为目标函数,采取循环迭代的方法,对各变量进行逐一优化,达到隔壁塔流程的全局经济优化。

具体的优化步骤如下:

- (1) 固定塔顶压力,  $P$  为 0.03 MPa。
- (2) 为  $N_T$  赋值。
- (3) 为  $N_D$  赋值。
- (4) 为  $N_L$  赋值。
- (5) 为  $N_F$  和  $N_S$  赋值。
- (6) 为  $V$  和  $L$  赋值。
- (7) 改变  $D$ 、 $S$  和  $RR$  以达到设计规定。
- (8) 返回步骤(6)并改变  $V$  和  $L$  直到当  $N_F$  和  $N_S$  固定时,  $QR$  达到最小值。
- (9) 返回步骤(5)并改变  $N_F$  和  $N_S$  直到当  $N_L$  固定时,  $QR$  达到最小值。

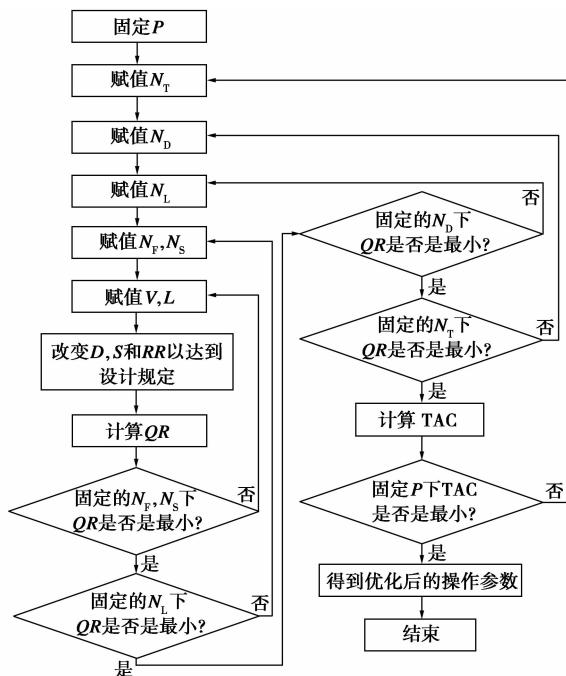


图2 隔壁塔流程迭代优化步骤

(10) 返回步骤(4)并改变  $N_L$  直到当  $N_D$  固定时,  $QR$  达到最小值。

(11) 返回步骤(3)并改变  $N_D$  直到当  $N_T$  固定时,  $QR$  达到最小值。

(12) 返回步骤(2)并改变  $N_T$  直到当  $P$  固定时,  $TAC$  达到最小值。

(13) 结束,得到优化后的工艺操作参数。

迭代优化步骤如图2所示。

### 3.2 结果与讨论

通过上述的迭代优化步骤,可以得到隔壁塔流程的最优操作条件,优化后的流程如图3所示。下面具体地对隔壁塔的优化结果进行讨论,观察不同操作变量对分离效果和经济效益的影响,对优化结果的正确性进行验证。

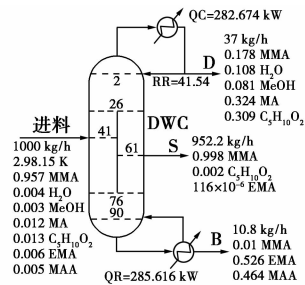


图3 优化后的隔壁塔流程图

图4所示为隔壁塔总理论板数和隔板区域理论板数对总年度费用的影响,其他操作条件各个固定  $N_T$  和  $N_D$  下的最优值。可以看出,  $TAC$  随  $N_T$  的增加会先减小后增大。同时,在不同的  $N_T$  下,随着  $N_D$  的增加,  $TAC$  也先减小后增大。最佳  $N_T$  为 91,最佳  $N_D$  为 50。

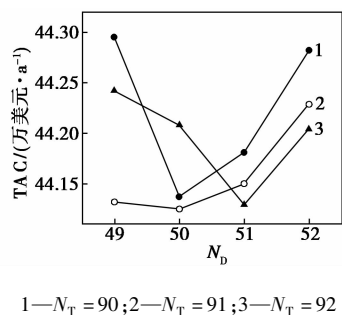


图4 隔壁塔理论板数对总年度费用的影响

图5所示的为隔壁区域的位置对塔釜热负荷的影响,由于当塔高等其他操作变量不变时,总年度费用与塔釜热负荷随同变化,因此只需观察隔壁区域的位置对塔釜热负荷的影响。可以看出,随着  $N_L$  的升高,  $QR$  先降低后增加,最佳的  $N_L$  为 26。

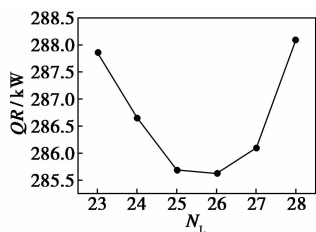


图 5 隔壁区域的位置对塔釜热负荷的影响

图 6 和图 7 所示为其他操作变量不变时, 进料板位置和侧线出料位置对塔釜热负荷的影响, 可以看出,  $QR$  随着  $N_F$  和  $N_S$  的变化情况都是先减小后增加, 存在一个最低值, 此时最佳的  $N_F$  和  $N_S$  分别为 41 和 61。

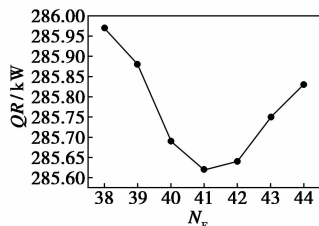


图 6 隔壁塔进料板位置对塔釜热负荷的影响

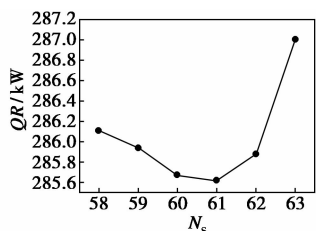


图 7 隔壁塔侧线出料位置对塔釜热负荷的影响

## 4 优化结果对比

双塔流程和隔壁塔流程的热负荷和经济数据列于表 1 中。通过对比可以发现, 隔壁塔流程比双塔流程节约了 43.7% 的再沸器热负荷和 43.2% 的冷凝器热负荷, 节约了 11.66 万美元/a(43.5%) 的年度公用工程投资, 和 12.69 万美元(22.3%) 的总年度费用。

表 1 双塔流程和隔壁塔流程的优化结果对比

参数	两塔流程	隔壁塔流程
总再沸器热负荷/kW	507.67	285.62
总冷凝器热负荷/kW	497.71	282.67
固定资产投资/万美元	100.05	96.70
年度公用工程投资/(万美元·a <sup>-1</sup> )	26.776	15.115
总年度费用/(万美元·a <sup>-1</sup> )	56.811	44.125

## 5 结论

设计了一种隔壁塔流程的 MMA 粗单体精馏分离工艺。首先模拟设计了一个传统的双塔流程作为基础和参考, 在此基础上建立了隔壁塔流程, 并通过循环迭代法进行了经济优化, 完成了最佳操作参数的确定。为达到质量分数 99.8% 的 MMA 产品, 且保证经济效益最佳, 隔板塔总理论板数应为 91 块, 隔板区域理论板数为 50 块, 隔壁区域的位置为第 26 块板, 原料进料板位置为第 41 块板, 侧线出料板位置为第 61 块板, 回流比为 41.54; 优化后的年度公用工程投资为 15.115 万美元, 固定资产投资为 96.700 万美元, 总年度费用为 44.125 万美元。

与双塔流程对比结果显示, 隔壁塔流程可以节约 43.5% 的能量和 22.3% 总年度费用, 具有更好的经济优势。通过模拟的方法确定了隔壁塔技术连续精馏分离甲基丙烯酸甲酯粗单体的可行性, 并为其工业化生产提供了良好的参考。

## 参考文献

- [1] 刘昭铁. 甲基丙烯酸甲酯的合成及应用[J]. 石油化工, 1994, (10): 687-693.
- [2] 钱松. 甲基丙烯酸甲酯生产技术与开发进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2008, (9): 32-35.
- [3] 蔡杰. 甲基丙烯酸甲酯市场现状及产业发展前景[J]. 化学工业, 2009, 27(3): 21-26.
- [4] Yan R Y, Li Z X, Diao Y Y, et al. Green process for methacrolein separation with ionic liquids in the production of methyl methacrylate[J]. AIChE Journal, 2011, 57(9): 2388-2396.
- [5] 商凡, 刘维佳, 张岗, 等. 甲基丙烯酸甲酯合成、应用和市场现状[J]. 广州化工, 2013, 41(10): 52-54.
- [6] Nagai K. New developments in the production of methyl methacrylate[J]. Applied Catalysis a-General, 2001, 221(1/2): 367-377.
- [7] 张鹏飞, 徐翠竹, 朱慧铭. 废有机玻璃再生甲基丙烯酸甲酯新工艺[J]. 化工进展, 2002, 21(10): 753-755.
- [8] Kaibel G. Distillation columns with vertical partitions[J]. Chemical Engineering & Technology, 1987, 10(1): 92-98.
- [9] Schultz M A, Stewart D G, Harris J M, et al. Reduce costs with dividing-wall columns[J]. Chemical Engineering Progress, 2002, 98(5): 64-71.
- [10] Hernandez S, Pereira-Pech S, Jimenez A, et al. Energy efficiency of an indirect thermally coupled distillation sequence[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2003, 81(5): 1087-1091.
- [11] Dejanovic I, Matijasevic L, Olujic Z. Dividing wall column-a breakthrough towards sustainable distilling[J]. Chemical Engineering and Processing, 2010, 49(6): 559-580.

气液相平衡数据。

### 1.2 评价指标

为比较评价各种精馏工艺,以年总费用 TAC (total annual cost) 作为评价指标。TAC 包括操作费 OC (operating cost) 和设备折旧费 CI (capital investment), 其中 OC 包括蒸汽、冷却水和冷冻水等操作费用, CI 包括精馏塔塔体、塔内件及换热器等设备的折旧费用, OC 和 CI 的具体计算参照文献[8]。

## 2 精馏工艺模拟

### 2.1 分离系列的优化

本研究体系共有 4 个组分,常规精馏共需 3 个精馏塔。根据多组分精馏原理,共有以下 5 种分离序列。序列 1:依次分出 EB、PX、MX 和 OX。序列 2:依次分出 EB、OX、PX 和 MX。序列 3:依次分出 OX、MX、EB 和 PX。序列 4:依次分出 OX、EB、PX 和 MX。序列 5:依次分出 EB、PX、MX 和 OX。利用软件中的设计规定与优化功能,对各精馏序列进行模拟,结果见表 1。

表 1 常规精馏工艺模拟结果汇总

项目	分离序列				
	序列 1	序列 2	序列 3	序列 4	序列 5
总塔板数/块	840	830	790	830	760
塔顶热负荷/kW	8120.64	8126.35	7623.94	8134.93	7712.64
塔底热负荷/kW	8146.92	8159.41	7668.91	8167.88	7749.95
总换热面积/m <sup>2</sup>	5124.31	5065.72	6027.71	5039.20	6249.62
年总费用/万元	3336.72	3313.12	3179.21	3309.04	3266.95

表 1 数据可知,分离序列 3 要优于其他分离序列,能耗要比分离序列 1、2、4 和 5 分别减少 5.87%、6.01%、6.11% 和 1.05%; TAC 较其他 4 种分离序列的平均值减少 3.85%。

### 2.2 热集成精馏工艺

采用差压精馏工艺,即高压塔塔顶的蒸汽用于

低压塔塔底的供热,则构成了塔间热集成<sup>[9-11]</sup>。表 2 是常规精馏工艺模拟得到的各塔顶和塔底的热负荷,根据热量匹配的原则(即塔顶热负荷 ≥ 塔底热负荷),提出了 5 种相应的热集成精馏工艺方案,见图 1,图中的虚线表示热流方向。

表 2 常规精馏工艺各塔顶塔底的热负荷 kW

分离序列	塔顶/塔底热负荷		
	T1	T2	T3
序列 1	1832.53/1884.76	5166.59/5144.15	1121.52/1118.02
序列 2	1831.37/1883.61	1380.60/1361.12	4955.38/4955.69
序列 3	1542.59/1575.23	5159.37/5153.04	921.98/940.64
序列 4	1540.41/1573.06	1668.74/1687.59	4925.78/4907.23
序列 5	5678.29/5701.35	929.23/948.06	1105.11/1100.54

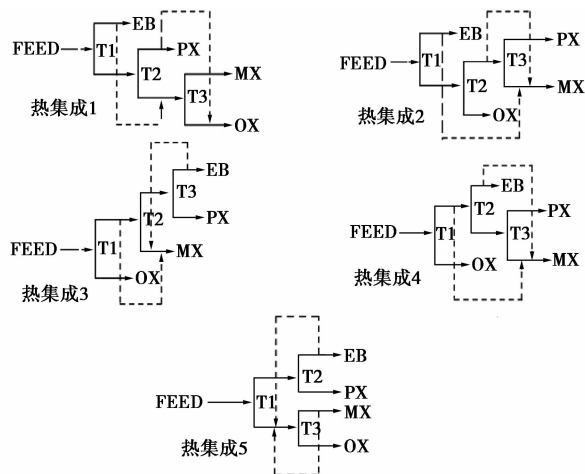


图 1 热集成精馏方案

表 3 为热集成精馏工艺模拟结果汇总,可以看出,热集成方案 4 能耗最低,较最优的常规分离序列 3 节约能耗约 35.18%,节省 TAC 约 24.51%,但能耗还是较高。为寻求更为节能的精馏工艺,以下的研究以热集成方案 4 为基础,把 MVR 热泵技术应用于该体系的分离,研究其节能效果。

(上接第 164 页)

[12] Dejanovic I, Matijasevic L, Jansen H, et al. Designing a packed dividing wall column for an aromatics processing plant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (9): 5680 - 5692.

[13] Sangal V K, Kumar V, Mishra I M. Optimization of structural and operational variables for the energy efficiency of a divided wall distillation column[J]. Computers & Chemical Engineering, 2012, 40: 33 - 40.

[14] Wu Y C, Lee H Y, Huang H P, et al. Energy-saving dividing-wall column design and control for heterogeneous azeotropic distillation systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(4): 1537 - 1552.

[15] Turton R, Bailie R C, Whiting W B, et al. Analysis, synthesis and design of chemical processes[M]. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education, 2008.

[16] Bao Z, Zhang W, Cui X, et al. Design, optimization and control of extractive distillation for the separation of trimethyl borate-methanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (38): 14802 - 14814.

[17] Ge X L, Yuan X G, Ao C, et al. Simulation based approach to optimal design of dividing wall column using random search method [J]. Computers & Chemical Engineering, 2014, 68: 38 - 46.

[18] Becker H, Godorr S, Kreis H, et al. Partitioned distillation columns-Why, When & How [J]. Chemical Engineering, 2001, 108 (1): 68 - 74. ■