

工艺与设备

草甘膦水解尾气的节能回收工艺

肖颖*

(北洋国家精馏技术工程发展有限公司,天津 300072)

摘要:亚磷酸二甲酯法生产草甘膦的水解过程中产生大量尾气,为了利用水解尾气携带的热量、降低装置能耗,提出了水解尾气不经过冷凝过程、中和后的气相直接精馏的2种流程。通过 PROII 模拟软件对传统工艺和改进工艺进行了计算和比较,结果表明,改进工艺的2种流程均可利用水解尾气携带的热量,达到节能降耗的目的;相比之下,先脱重后脱轻的倒序流程能更好地利用水解尾气携带的热量,节能达30%~50%。

关键词:草甘膦;尾气;节能;甲缩醛;甲醇

中图分类号:TQ45

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0191-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.042

Energy-saving recycling process for glyphosate hydrolysis tail gas

XIAO Ying*

(Pei Yang National Distillation Technology Corporation Limited, Tianjin 300072, China)

Abstract: A large amount of tail gas is generated in the hydrolysis process of glyphosate production through dimethyl phosphate route. In order to cut down the energy consumption of the facility by utilizing the heat carried by the hydrolysis tail gas, this study proposes two modified processes: tail gas does not undergo condensation, and the gas phase after neutralization is distilled directly. By using PROII simulation software, the traditional process and the modified processes are calculated and compared. The results show that both modified processes can utilize the heat carried by hydrolysis tail gas to achieve the purpose of energy saving and consumption reduction. The light reverse sequence can better utilize the heat carried by hydrolysis tail gas, saving energy by 30%~50%.

Key words: glyphosate; tail gas; energy-saving; methylal; methanol

草甘膦属于高效、低毒、低残留、杀草谱广的灭生性除草剂,具有良好的内吸性、传导性。作为市场上最常用的除草剂,草甘膦占有30%的全球除草剂市场份额。目前国内制备草甘膦主要采用甘氨酸路线和亚氨基二乙酸路线^[1]。在甘氨酸路线中,亚磷酸二甲酯法又以工艺过程简单、产品纯度高特点成为国内生产草甘膦的主要工艺^[2]。该工艺以多聚甲醛、甘氨酸、亚磷酸二甲酯、甲醇、三乙胺为原料,经解聚、加成、缩合、水解反应制得草甘膦母液。水解过程中产生大量尾气,尾气的主要成分为氯甲烷、甲醇、甲缩醛、水分,以及少量氯化氢气体^[3]。

传统工艺通过对水解尾气进行冷凝,将甲缩醛、甲醇、水变为液相,再加入碱液中呈中性或微碱性后依次进入甲缩醛精馏塔和甲醇精馏塔,分别回收甲缩醛和甲醇。该工艺的不足之处在于:①将水解尾气全部冷凝需要大量低温水,能耗高;②将甲缩醛、甲醇、水等全部冷凝后,再加热精馏,大大浪费了能量。

针对传统工艺的不足,本文中采用2种直接对水解尾气中回收甲缩醛和甲醇的流程,充分利用水

解尾气携带的热量,通过比较各个工艺流程的优劣,为实际生产节能降耗提供理论依据和参考。

1 水解尾气的条件及分离要求

1.1 水解尾气的条件及组成

草甘膦生产过程中,水解反应从55℃左右开始至120℃左右结束,并在60~90℃期间产生大量的气体。水解过程为间歇过程,不同温度下产生的气体流量和组成均不同。实际生产中采用多个水解釜,可通过使不同水解釜处于不同的水解进程,从而使得整个水解尾气的产生趋于稳定和连续。为了便于研究,本文中也做了简化处理,假定水解过程连续进行,产生的尾气维持不变。

以国内某企业草甘膦生产装置为例,水解尾气的流量为10 000 kg/h,温度取105℃,压力取50 kPa,组成见表1。

表1 草甘膦水解尾气组成表

组成	氯化氢	氯甲烷	甲缩醛	甲醇	水
质量分数	2	5	9	48	36

收稿日期:2019-01-21;修回日期:2019-03-08

作者简介:肖颖(1987-),女,硕士,工程师,研究方向为化工分离,通讯联系人,xiaoying-tju@163.com。

1.2 水解尾气回收要求

需要分别对草甘膦水解尾气中的甲缩醛、甲醇进行回收,指标要求见表 2。

表 2 草甘膦水解尾气回收要求

项目	指标
甲缩醛(质量分数)/%	甲缩醛 ≥ 85 ,水 < 0.6
甲醇(质量分数)/%	甲醇 ≥ 99.5 ,水 < 0.1
尾气(质量分数)/ 10^{-6}	氯化氢 $< 50 \sim 100$
废水	pH ≥ 12 ,COD < 500

2 传统工艺流程及能耗

水解尾气处理的传统工艺流程见图 1,首先将水解尾气冷凝为气液两相,其中液相为甲醇、甲缩醛、水的混合物,气相为氯甲烷等。气相经水洗、碱洗、干燥等工序后,可以回收副产氯甲烷^[4];冷凝液经过加碱中和处理为中性或微碱性,然后进入甲缩醛精馏塔和甲醇精馏塔,分别得到副产甲缩醛和甲醇,甲醇回收利用。

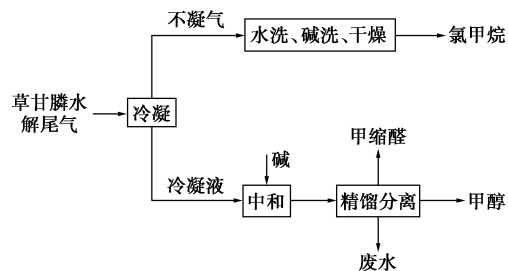


图 1 草甘膦水解尾气处理的传统工艺流程示意图

甲缩醛和甲醇的主要物性见表 3。

表 3 甲缩醛和甲醇的主要物性表

物质名称	分子式	熔点/ ℃	沸点/ ℃	闪点/ ℃	密度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	性状
甲缩醛	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	-104.8	42.3	-17	860	无色液体
甲醇	CH_3OH	-97.8	64.8	11	790	无色液体

常压下,甲缩醛分别与甲醇、水形成最低共沸物,共沸组成(质量组成)分别为 91.8%甲缩醛-8.2%甲醇、98.6%甲缩醛-1.4%水,共沸温度分别为 41.85、42.05℃。

分离工艺的操作条件和能耗可以通过模拟计算获得,本文中采用 PROII 模拟软件对传统工艺流程进行模拟,选用 Wilson 热力学方法^[5]。主要工艺参数及能耗汇总于表 4。

表 4 传统工艺流程的参数及热负荷

项目	水解尾气 降温	甲缩醛精 馏塔	甲醇精馏塔
操作压力/kPa	—	35	10
操作温度/℃	105 降至 30	51~85	67~105
理论板	—	20	30
回流比	—	1.5	1.5
回流温度/℃	—	40	40
塔顶采出量/ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	—	1050	4650
指标	—	塔顶:甲缩 醛 85%,水含 量 $< 0.1\%$	塔顶:甲醇 99.9%, 水 $< 0.1\%$;塔釜:甲醇 量 $< 500\times 10^{-6}$
冷却器热负荷/ ($\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$)	-15.4841	—	—
冷凝器热负荷/ ($\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$)	—	-1.3078	-13.5858
再沸器热负荷/ ($\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$)	—	2.8563	13.3152

3 改进工艺流程及能耗

水解尾气中携带大量的潜热,传统工艺流程是将其冷凝为液体,再去中和。带来的问题是热量的损失,同时后续蒸馏还需要气化消耗热量,能量没有得到利用。

为利用水解尾气中携带的热量,改进工艺,采用气相直接进料进行分离回收的流程。然而,水解尾气中含有 HCl 气体,不仅影响产品纯度,更会对设备造成腐蚀。为解决这一问题,改进工艺流程中设置碱洗塔,采用气相中和的办法,去除原料中的酸性气。

(1) 设置碱洗塔

新鲜碱液从塔顶进入,与从塔底进入的尾气逆流接触吸收,为保证吸收效果,同时从塔釜抽出一股吸收液经换热后返回塔中部循环吸收。碱洗塔顶排出 HCl 含量满足要求的净化尾气进入后续精馏分离工段;碱洗塔底排出部分冷凝液,该冷凝液中含有少量甲醇,也进入后续精馏分离工段。

碱洗塔流程设计的关键在于循环取热的设计,若取热量过少,则绝大部分水解尾气仍以气相进入其后的精馏塔,造成该塔的塔径过大,增加设备投资;若取热量过多,则大量的气体被冷凝,偏离了能量利用的初衷。因此,需控制循环取热量,通过调节循环量或冷后温度都可以使得大量的水被冷凝,而大量的甲缩醛和甲醇仍以气相存在。

(2) 节能型工艺流程的建立

分离工段考虑2种工艺流程,一种是顺序流程(见图2),即先分离得到甲缩醛产品,再分离得到甲醇产品;另一种是倒序流程(见图3),即先除去废水,再将甲缩醛和甲醇分离。

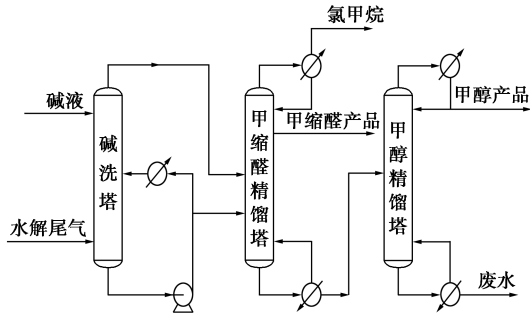


图2 顺序流程示意图

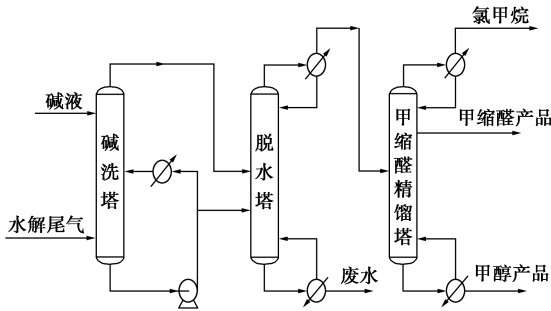


图3 倒序流程示意图

顺序流程中,氯甲烷不凝气和甲缩醛产品分别从甲缩醛精馏塔的塔顶和侧线采出,甲醇产品从甲醇精馏塔的塔顶采出。

倒序流程中,先经过脱水塔脱除水分,再从甲缩醛精馏塔的塔顶、侧线和塔底分别回收氯甲烷不凝气、甲缩醛产品和甲醇产品。

分别对2种流程进行模拟,主要工艺参数及能耗分别汇总于表5、表6。

表5 顺序流程的参数及热负荷

项目	碱洗塔	甲缩醛精馏塔	甲醇精馏塔
操作压力/kPa	40	35	10
操作温度/℃	80~100	38~87	67~105
理论板	6	20	30
回流比	—	回流量 28000 kg/h	1.5
回流温度/℃	—	8.5	40
塔顶采出量/ (kg·h ⁻¹)	—	580	4670
侧线采出量/ (kg·h ⁻¹)	—	950	—

指标	塔顶:氯 化氢 < 50 ×10 ⁻⁶	侧线:甲缩 醛 85%,水含 量<0.1%	塔顶:甲醇 99.9%, 水<0.1%;塔釜:甲 醇 <500×10 ⁻⁶
冷凝器热负荷/ (GJ·h ⁻¹)	-1.5000 ^①	-13.1104	-13.6315
再沸器热负荷/ (GJ·h ⁻¹)	—	1.2684	13.4330

注: * 为循环冷却器的热负荷。

表6 倒序流程的参数及热负荷

项目	碱洗塔	脱水塔	甲缩醛精馏塔
操作压力/kPa	40	35	10
操作温度/℃	80~100	69~110	33~69
理论板	6	30	20
回流比	—	2	回流量 14000 kg/h
回流温度/℃	—	69 ^①	3
塔顶采出量/ (kg·h ⁻¹)	—	6200	580
侧线采出量/ (kg·h ⁻¹)	—	—	950
指标	塔顶:氯 化氢 < 50 ×10 ⁻⁶	塔顶:水 < 0.1%;塔釜:甲 醇 <500×10 ⁻⁶	侧线:甲缩醛 85%, 水含量<0.1%;塔釜: 甲醇 99.9%,水<0.1%
冷凝器热负荷/ (GJ·h ⁻¹)	-1.5000	-13.2756	-6.5891
再沸器热负荷/ (GJ·h ⁻¹)	—	7.3129	0.9986

注:此处为泡点回流。

4 改进工艺与传统工艺的比较和说明

通过对传统工艺和改进工艺的2个流程分别计算,可以得到3种工艺流程的主要热负荷值,汇总于表7中。

表7 改进工艺与传统工艺的能耗比较

项目	传统工艺	改进工艺 顺序流程	改进工艺 倒序流程
取热负荷/(GJ·h ⁻¹)	30.3777	28.2421	21.3648
供热负荷/(GJ·h ⁻¹)	16.1715	14.7011	8.3116
取热能耗/%	100.0	93.0	70.3
供热能耗/%	100.0	90.9	51.4

由以上计算可知,水解尾气不经过冷凝直接中和的改进工艺比传统工艺的能耗低。这是因为,传统工艺将尾气冷凝后中和再精馏,白白浪费了水解(下转第195页)

180 kPa, 并且压力跳动更频繁, 还有上涨趋势, 不能满足生产要求。6月6日停工检查发现 E-3010 管程入口及管程聚合物累积堵塞严重, 见图 2, 清理后 C-3001 出口压力恢复正常。8月29日, 装置因外部条件非计划停工, 再开工过程中, 在氮气循环升温



图2 冷却器聚合物(一)



图3 冷却器聚合物(二)

转速提至 4 000 r/min 时, 压缩机出口压力就升高至 180 kPa, 脱氢反应器氮气循环升温完成进入蒸汽升温后, 打开 E-3010 检查发现, E-3010 管程被脱氢尾气从压缩机出口夹带的聚合物堵塞明显, 见图 3。

2.2 压缩机出口集液包堵塞

在 E-3010 堵塞前期, 压缩机在 80℃ 左右操作时, 压缩机出口集液包至 D-3005 的排液线不畅, 频繁清理, 最终导致排液线完全堵塞, 另配新线, 并增设过滤网。6月6日停工检修时, 压缩机出口高压运行时, 出口集液包排出大量聚合物, 见图 4。



图4 压缩机集液包聚合物

2.3 压缩机出口管线聚合物累积

6月6日清理完聚合物后, 压缩机运行虽有好转, 但出口温度仍偏高, 在压缩机出口管线也有聚合

(上接第 193 页)

尾气携带的热量, 同时增加了冷凝冷却的次数, 进而也增加了冷剂的消耗。改进工艺的倒序流程相比顺序流程, 前者的节能效果更加显著, 对水解尾气携带热量的利用率更高。这是因为, 倒序流程中少了甲醇的二次蒸发和冷凝的过程, 而尾气中甲醇的含量是甲缩醛含量的 5.3 倍, 同时甲醇的气化潜热又是甲缩醛的近 3 倍, 倒序流程可以更充分地利用尾气中甲醇的热量, 因而节能更多。

除了能耗方面的比较, 值得补充说明的是: ①改进工艺中, 气相进精馏塔, 精馏塔的直径要比液相进料(同规模同条件)下的大, 且新增了碱洗塔和尾气鼓风机; 因此, 改进工艺的设备投资要比传统工艺的多。②改进工艺中, 甲缩醛精馏塔的冷凝器温度低, 需要用低温水或冷冻水作冷剂。

5 结论

(1) 亚磷酸二甲酯法生产草甘膦过程中产生的

水解尾气, 可不经冷却直接中和后精馏分离, 改进后的工艺可降低能耗, 为生产企业带来可观的经济效益。

(2) 改进工艺的顺序流程可降低约 10% 的能耗, 倒序流程可降低 30%~50% 的能耗。相比之下, 先脱重后脱轻的倒序流程更充分地利用了尾气携带的热量, 为类似节能工艺流程的开发提供了指导和借鉴。

参考文献

- [1] 胡志鹏. 草甘膦生产工艺路线比较[J]. 化学工业, 2008, 26(2): 31-35.
- [2] 刘根夫. 草甘膦的清洁生产[J]. 农药, 2005, 44(12): 559-564.
- [3] 陈晓祥, 韩一梅, 任不凡. 烷基酯法生产草甘膦的技术进展[J]. 现代化工, 1998, (2): 17-19.
- [4] 翁路平. 草甘膦副产氯甲烷回收工艺的开发[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [5] 邱祖民, 骆赞椿, 胡英. 甲醇-水、甲缩醛-甲醇和甲缩醛-水系统的汽液平衡[J]. 高校化学工程学报, 1994, 8(2): 106-110. ■