

# 三乙胺盐酸盐回收工艺研究

张鑫\*

(浙江恒逸石化研究院有限公司, 浙江 杭州 311215)

**摘要:**探索了三乙胺盐酸盐中和反应条件(温度、时间、pH 等)对三乙胺收率的影响。反应结束后,中和液去分相,探索了在不同温度下水在三乙胺中的溶解度和三乙胺在水中的溶解度以及分相停留时间对分相效果的影响。借助模拟软件初步设计了双塔精馏,根据模拟条件在实验室搭建装置,取得了良好效果。根据以上研究结果设计了工业化装置流程。

**关键词:**三乙胺盐酸盐;除水;加压分相;加压精馏

中图分类号:TQ457.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0224-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.042

## Exploration of triethylamine hydrochloride recovery process

ZHANG Xin\*

(Zhejiang Hengyi Petrochemicals Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

**Abstract:** The influences of the neutralization reaction conditions of triethylamine hydrochloride, including temperature, time, pH value, etc., on the yield of triethylamine are explored. After the reaction is completed, the neutralization solution is separated by phase. The solubility of water in triethylamine and the solubility of triethylamine in water are explored at different temperature. The impact of separation residence time on the separation effect is also explored. By means of simulation software, a dual tower distillation is preliminarily designed. According to the simulation conditions, a device is built in the laboratory and good results are achieved. Based on the research results, a process for industrial scale unit is designed.

**Key words:** triethylamine hydrochloride; water removal; pressurized phase separation; pressurized distillation

三乙胺是常见的有机碱,作为催化剂和缚酸剂在农药、医药等行业广泛应用<sup>[1-4]</sup>,其产物三乙胺盐酸盐水溶液经过回收三乙胺后去后续处理,三乙胺则经回收后套用至主工艺。众多科研人员对三乙胺回收过程进行了研究<sup>[5-7]</sup>。

以草甘膦为例,目前草甘膦生产工艺主要由拜耳为代表的 IDA 法和国内主流的甘氨酸法 2 种。甘氨酸法主要由解聚、加成、酯化、水解 4 步反应组成<sup>[8]</sup>。

水解液经降温结晶、过滤干燥得到产品草甘膦,三乙胺盐酸盐则主要留在结晶母液中,除了三乙胺盐酸盐和水外,还有大量其他钠盐<sup>[9-11]</sup>。

从上述反应机理可看出,三乙胺既作为催化剂参与多聚甲醛的解聚,也作为反应物参与反应,三乙胺消耗量为 0.8~1.0 kg/kg 草甘膦,三乙胺回收后重新套用至反应中。

目前工业主流回收工艺为:草甘膦母液经 30% 液碱中和后分相,油相再加固体片碱,过滤后去反应套用。主要存在以下问题:①中和后的液相含有 1%~3% 三乙胺,母液去后处理,后处理方法有氧化

化+浓缩工艺、膜分离+浓缩工艺、湿式氧化工艺等工艺,无论采用哪种工艺,均增加后处理负担<sup>[12-13]</sup>。②经该方案处理,三乙胺水含量 1%~2%,回收套用后影响解聚、加成等反应,从而影响草甘膦收率<sup>[14]</sup>。③处理过程为间歇过程,批次之间质量不稳定。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

9790 型气相色谱仪(浙江福立分析仪器有限公司),卡尔费休水分测定仪(梅特勒 V30S),pH 计(FE28-TRIS),自制不锈钢 T 型分水器,实验室自搭连续精馏系统(精馏塔  $\varphi 100 \times 2\ 200$ ,  $\theta$  环填料)。

### 1.2 实验试剂

草甘膦结晶母液,自制;氢氧化钠(分析纯),三乙胺(分析纯)

### 1.3 实验过程

#### 1.3.1 实验条件对三乙胺收率影响

称取一定质量的草甘膦结晶母液,置于三口烧瓶,称取一定质量的氢氧化钠和自来水,配成质量分数为 30% 的水溶液,置于恒压滴液漏斗中,开启

搅拌,恒温水浴锅,升至一定温度后,快速滴加氢氧化钠。分液漏斗分相后,分别测试水相、有机相组成。

### 1.3.2 分相条件对有机相水含量的影响

自制不锈钢 T 型分水器在氮气冲压至 0.4 MPa,开启分水器夹套开关,开启恒温油浴循环泵,中和液在快速搅拌条件下,用泵送料至分水器,取样分析水相、有机相组成。改变进料速率,重复上述实验。

### 1.3.3 三乙胺、水溶解度测定

在三口烧瓶中称取一定量的三乙胺、脱三乙胺母液,开启搅拌,开启恒温水浴,控制瓶内温度,达到平衡状态后,取油相和水相,分析三乙胺和水含量。改变温度,重复上述实验。

### 1.3.4 精馏实验

中和液经自制不锈钢 T 型分水器加压分相后,有机相、水相分别经中转罐去自制精馏塔精馏,定时取样测塔顶、塔釜组成。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 中和条件对三乙胺收率的影响

#### 2.1.1 终点 pH 对三乙胺收率的影响

从图 1 可以看出,终点 pH 对三乙胺收率影响较大,若碱液不足,收率低。pH 在 12 以上,收率在 98% 以上,pH 13~14,收率达到 99% 以上,且基本稳定。因此,反应终点应控制 pH 在 13 以上。

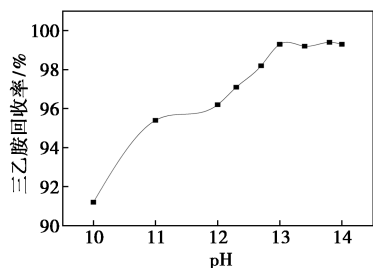


图 1 pH 对反应收率的影响

#### 2.1.2 反应停留时间对三乙胺收率的影响

从图 2 可以看出,在实验条件下,反应时间延

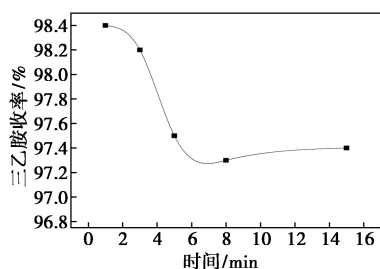
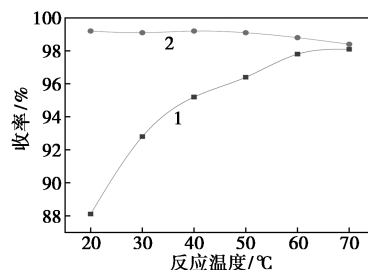


图 2 反应时间对反应收率的影响

长,三乙胺收率有一定程度下降,可能是由于时间延长,三乙胺挥发所致。说明该中和反应是一个快反应,停留时间要求不严苛。

从图 3 可以看出,温度升高收率有一定程度下降,可能与温度升高,挥发加快,损失增多有关。



1—有机相三乙胺收率;2—三乙胺总收率

图 3 反应温度对三乙胺收率的影响

### 2.2 分相条件的探索

有文献报道,水相和三乙胺在 18.5°C 以下混溶,温度升高,出现分相。温度对三乙胺在水中溶解度有显著影响<sup>[15]</sup>。本文中探索了不同分相温度下,有机相和水相组成。

从图 4 和图 5 可以看出,分相温度对三乙胺在水中溶解度和水在三乙胺中的溶解度影响都很大,且温度升高,溶解度都呈现下降趋势。到 120°C 左右,三乙胺在水中溶解度和水在三乙胺中的溶解度都趋近稳定,因此分相温度定为 120°C。

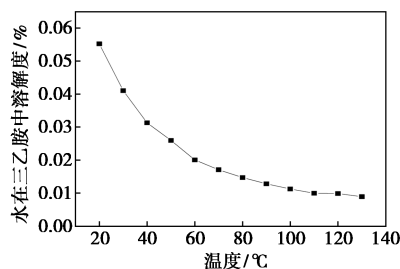


图 4 分相温度对水相三乙胺溶解度的影响

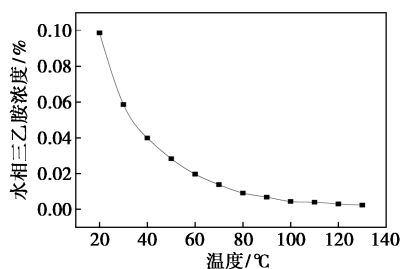


图 5 分相温度对三乙胺在水中溶解度的影响

由图 6 可以看出,分相停留时间对三乙胺含水率影响很大,停留时间增加,含水率下降。35 min 后

基本稳定。为消除放大效应影响,加压分相停留时间定为 1 h。

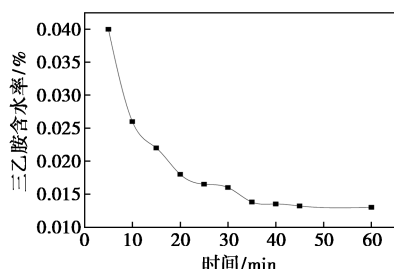
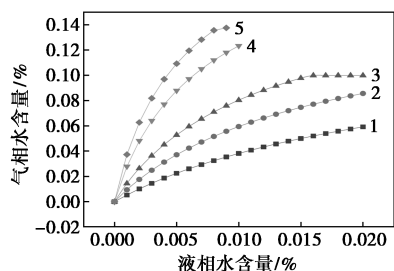


图 6 停留时间对三乙胺相含水率的影响

### 2.3 相图查询

经分相后的水相含有少量三乙胺,有机相含有少量水,需进一步处理才能达到合格。

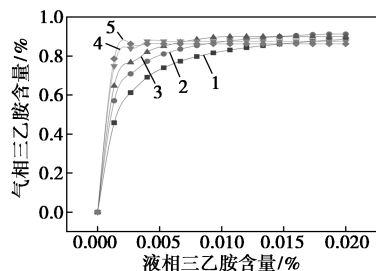
经 Aspen Plus 查询,如图 7 所示,在水含量 0~2% 范围内,压力升高,三乙胺、水相对挥发度升高,越容易分离,但是加压设备投资增加、能量品味升高,从经济性角度综合考虑,三乙胺除水塔操作压力拟采用 0.3 MPa。



1—20 kPa; 2—50 kPa; 3—0.1 MPa; 4—0.3 MPa; 5—0.5 MPa

图 7 三乙胺-水 TXY 图(水 0~2%)

如图 8 所示,在三乙胺 0~2% 范围内,压力变化,对三乙胺和水的相对挥发度影响很小,且在加压条件下,共沸组成有下降趋势,因此,水相除三乙胺塔拟采用常压精馏。



1—20 kPa; 2—50 kPa; 3—0.1 MPa; 4—0.3 MPa; 5—0.5 MPa

图 8 三乙胺-水 TXY 图(三乙胺 0~2%)

用 Aspen DSTWU 模块可以得到图 9、图 10,从最佳经济性考虑,三乙胺除水塔最佳条件理论板 35

块,回流比  $R$  为 0.5,水相脱三乙胺塔最佳条件为 20 块,最佳回流比  $R$  为 0.5。搭建模拟流程,模拟结果如表 1。

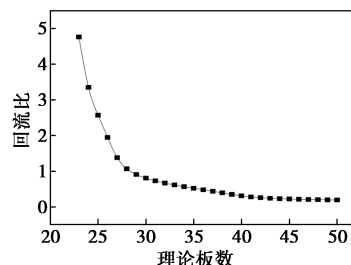


图 9 三乙胺除水塔回流比随理论板数的变化

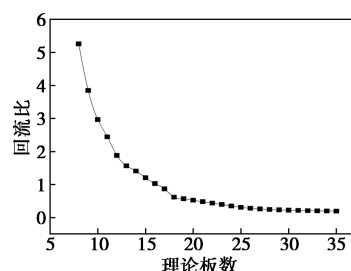


图 10 水相除三乙胺塔回流比随理论板数的变化

表 1 双塔精馏回收三乙胺结果

名称	理论板	回流比	进料位置	塔顶压力/MPa	塔釜三乙胺含量/%	塔釜水含量/%
三乙胺除水塔	32	0.5	24	0.3	~100	$3.72 \times 10^{-29}$
水相除三乙胺塔	20	0.5	12	0.1	$1.18 \times 10^{-42}$	—

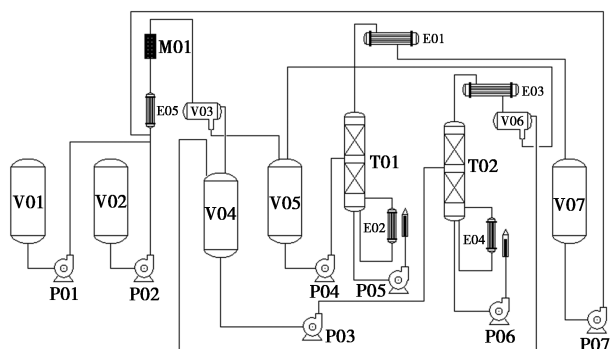
模拟结果看出,三乙胺除水塔水含量很低,水相除三乙胺塔三乙胺也几乎没有。根据上述条件,搭建精馏装置,取样检测结果显示,三乙胺除水塔塔釜水含量基本在  $200 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ ,水相除三乙胺塔塔釜三乙胺含量低于 0.1%。比原有方案质量指标有很大提升。

### 3 工业化流程设计

根据上述研究,建立如图 11 所示三乙胺回收流程。

工艺流程描述如下。

(1) 结晶母液、液碱分别由结晶母液输送泵(P01)、液碱输送泵(P02)经中和预热器(E05)预热后至静态混合器(M01)至中和液分相罐(V03),中和液分相罐进料温度  $120^\circ\text{C}$ , pH 大于 13。



V01—结晶母液罐; V02—30%液碱罐; V03—中和液分相罐; V04—中和有机相罐; V05—中和水相罐; V06—三乙胺除水塔分水器; V07—水相脱三乙胺塔馏分槽; E01—水相脱三乙胺塔冷凝器; E02—水相脱三乙胺塔再沸器; E03—三乙胺除水塔冷凝器; E04—三乙胺除水塔再沸器; E05—中和预热器; P01—结晶母液输送泵; P02—30%液碱输送泵; P03—三乙胺除水塔进料泵; P04—水相除三乙胺塔进料泵; P05—水相除三乙胺塔塔釜出料泵; P06—有机相除水塔进料泵; P07—水相脱三乙胺塔馏分输送泵; T01—水相脱三乙胺塔; T02—三乙胺除水塔; M01—中和静态混合器

图 11 三乙胺回收系统流程

(2) 中和液分相后, 有机相进中和有机相罐 (V04) 中转, 水相进中和水相罐 (V05)。

(3) 中和有机相由三乙胺除水塔进料泵 (P03) 输送至三乙胺除水塔 (T02), 三乙胺除水塔为内回流冷凝器, 气相由三乙胺除水塔冷凝器 (E03) 冷凝后至三乙胺除水塔分水器 (V06), 油相、水相分别由重力至 V04、V05。塔釜合格三乙胺至合格三乙胺储罐。

(4) 中和水相由水相除三乙胺塔进料泵 (P04) 输送至水相脱三乙胺塔 (T01), 该塔也设置内回流冷凝器, 由于该塔压力低, 温度低, 馏分冷凝后, 经水相脱三乙胺塔馏分槽 (V07), 由水相脱三乙胺塔馏分输送泵 (P07) 输送至 E05 预热。塔釜脱三乙胺溶液至中转槽。

## 4 总结

研究了草甘膦结晶母液回收处理工艺, 探索了最佳工艺条件, 建立了生产工艺流程, 对其他行业三乙胺回收也有借鉴意义。

## 参考文献

- [1] 杨建春. AKD 合成三乙胺的回收[J]. 江苏化工, 1994, 22(2): 27-28.
- [2] 陆培南. AKD 生产中三乙胺的回收和利用[J]. 上海化工, 1999, 24(8): 22-23.
- [3] 吴兴, 阳学文, 刘永权, 等. 头孢废水三乙胺资源化利用工艺研究[J]. 精细化工中间体, 2021, 51(1): 55-57.
- [4] 陈锡华. 草甘膦生产中三乙胺的连续回收工艺[J]. 现代化工, 2003, 24(3): 49-52.
- [5] 颜廷学, 谢登龙, 尤洪星. 一种三乙胺盐酸盐危废的资源化利用初探[J]. 山东化工, 2021, 50(18): 286-288.
- [6] 段宾, 王虎豹, 王晓峰. 三乙胺盐酸盐的循环利用工艺研究[J]. 河南化工, 2020, 37(11): 36-38.
- [7] 雷粮林, 邱德跃, 臧阳陵, 等. 聚碳酸酯生产中三乙回收胺的研究[J]. 精细化工中间体, 2012, 42(5): 56-59.
- [8] 秦大伟, 詹波, 李丽娟, 等. 甘氨酸法清洁生产草甘膦技术进展[J]. 世界农药, 2023, 45(1): 29-32.
- [9] 汪磊. 草甘膦母液中高值磷化物的分离与回收[D]. 武汉: 武汉大学, 2022: 1-2.
- [10] 丁明月. 草甘膦母液定向热转化过程实验研究及数值模拟[D]. 上海: 华东理工大学, 2021: 5-6.
- [11] 陈志香, 李先国, 张大海. 低分子醇-盐-水相体系在草甘膦母液资源化过程中的应用研究[J]. 现代化工, 2016, 36(5): 110-113.
- [12] Rapperts, Mullerr. Microbial degradation of selected odorous substances[J]. Waste Manag, 2005, 25(9): 940-954.
- [13] 任不凡, 周海杨, 胡跃华, 等. 烷基酯法草甘膦生产工艺中的三乙胺连续化回收[J]. 农药, 2004, 43(6): 271-274.
- [14] 武禹桐. 草甘膦生产过程中解聚液脱水的实验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021: 10-11.
- [15] 陈激. 乙二胺、三乙胺、四氢吡喃、吡啶在水中的溶解度及其工程治理[D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 60. ■

(上接第 223 页)

- [3] 张明慧, 王忠秋. 环己醇脱氢新型催化剂的研究[D]. 天津: 南开大学, 2000.
- [4] 胡云光. 环己醇脱氢催化剂技术进展[J]. 工业催化, 2000, 8(3): 3-6.
- [5] Chen Z, Agrawal R. Classification and comparison of dividing Walls for distillation columns[J]. Processes, 2020, 8(6): 1-12.
- [6] 候国新, 杨扬, 朱炜玄, 等. 重芳烃综合利用常规工艺与隔壁塔工艺对比分析[J]. 现代化工, 2022, 42(5): 224-228, 232..

- [7] 孙兰义, 李军, 李青松. 隔壁塔技术进展[J]. 现代化工, 2008, 28(9): 38-41, 43.
- [8] 纪玉, 陈海胜. 内部热耦合-上置隔壁塔的设计与优化[J]. 现代化工, 2023, 43(2): 215-218, 222.
- [9] 刘佳男, 张泽果, 方舒婷, 等. 分隔壁塔侧线采出醋酸乙烯的模拟研究[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 192-195.
- [10] Schultz M A, Stewart D G, Harris J M, et al. O'Brien DE. Reduce costs with dividing-wall columns [J]. Chemical Engineering Progress, 2002, 98(5): 64-71. ■