

甘氨酸生产中溶剂回收工序的技术改进

郑红朝¹, 任不凡¹, 周曙光¹, 陈晓祥²

(1. 浙江新安化工集团股份有限公司, 浙江 建德 311600; 2. 华东理工大学化学工程系, 上海 200237)

摘要: 甘氨酸生产过程中由于回收甲醇中溶解有大量的氨, 致使氨基乙酸收率较低。在原有甲醇回收装置中增设解吸塔来除去其中的游离氨, 控制结晶体系的 pH 接近甘氨酸的等电点, 从而可提高产品甘氨酸的收率。浙江新安化工集团股份有限公司 6 000 t/a 的甘氨酸生产装置采用此方案技术改造后, 回收的甲醇中氨质量分数低于 0.01%, 实际甘氨酸产率增效达到 8%, 经济效益明显, 同时生产环境也得到了改善。

关键词: 甘氨酸; 解吸塔; 技术改造; 等电点

中图分类号: TQ028.1; TQ457.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)02-0059-03

A technical improvement of solvent recovery process in producing glycine

ZHENG Hong-chao¹, REN Bu-fan¹, ZHOU Shu-guang¹, CHEN Xiao-xiang²

(1. Zhejiang Xin'an Chemical Industry Group Co., Ltd., Jiande 311600, China;

2. Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The product yield of aminoacetic acid (glycine) was low because a large amount of ammonia dissolved in the methanol reclaimation. The production yield of glycine was increased after the technical modification, which added a desorptive tower in the methanol recovery process and thus free ammonia in it was removed, and the pH of crystallization system approximate to the isoelectric point of glycine controlled. The technical modification was adopted in 6 000 t/a glycine production unit in Zhejiang Xin'an Chemical Industrial Group Co., Ltd.. The results indicated that the mass fraction of ammonia in methanol was below 0.01% after the technological modification, glycine yield increased by 8%. The economic efficiency is obvious, while the production environment has been improved synchronously.

Key words: glycine; desorptive tower; technical innovation; isoelectric point

据统计, 目前我国的氨基乙酸(甘氨酸)80%用于合成草甘膦。草甘膦优异的除草性能和良好的发展前景, 现已成为全球产量最大和增速最快的农药^[1]。截至 2004 年, 全球的草甘膦销售额达到了 50 亿美元, 占世界农药销售总额的 15%。在我国, 随着草甘膦化合物专利公开日的到来, 草甘膦产量迅速发展, 已成为我国出口量最大的农药产品, 2006 年我国草甘膦生产能力超过了 20 万 t/a, 消耗甘氨酸超过 9 万 t/a。因此改进氨基乙酸的生产工艺, 提高甘氨酸的收率, 对草甘膦的生产具有重大意义。

1 甘氨酸生产工艺

甘氨酸的生产方法有很多种^[2], 如氯乙酸氨解法、蛋白质水解法、STRAC 法。目前我国实现工业化生产的只有氯乙酸氨解法, 即以乌洛托品为催化剂, 在氯乙酸水溶液中通入氨气进行反应, 再加入甲醇进行结晶、分离、干燥, 母液经精馏后可回收得到溶剂甲醇, 残液浓缩后可回收副产氯化铵。具体生产流程如图 1 所示。

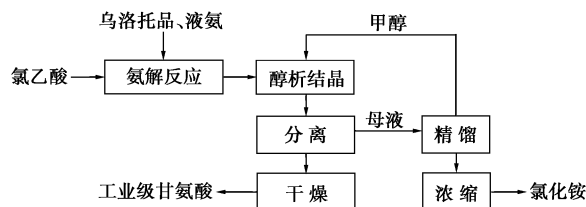
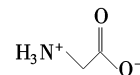
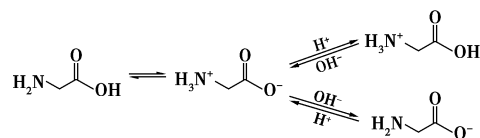


图 1 甘氨酸生产流程方框图

甘氨酸中含有碱性基团氨基和酸性基团羧基, 在其等电点(pH = 5.97)时以内盐的形式存在:



而在酸性或碱性环境下其又可以转化为酸式盐和碱式盐:



氨基酸内盐的溶解度最小^[3], 因此为了使甘氨酸从母液中尽可能多地结晶析出, 必须尽量控制

结晶时体系的 pH 为其等电点。但现有的生产工艺中由于溶剂甲醇需循环利用,反应过程中带入体系的游离氨逐渐在回收的甲醇中累积到饱和浓度(质量分数为 1.5%),使回收的甲醇呈明显的碱性,pH 达到了 12 以上。现有生产工艺存在两大主要问题:

(1) 产品甘氨酸的收率受到影响。回收甲醇中游离氨的存在增加了甘氨酸在甲醇-水体系中的溶解度,从而使工业生产中甘氨酸的收率不高,一般仅为 80% 左右。

(2) 部分游离氨在生产过程中从体系中逸出,污染环境并导致车间工作环境恶化。

上述问题的存在严重影响到甘氨酸生产的经济效益,同时影响到工人身体健康,并且污染环境。

2 工艺方案的选择

要解决上述 2 个问题,最直接的方案是将系统中的游离氨除去。经分析,系统中的氨来源于 2 条途径:一是通入氨的反应过程中,少量氨残留于合成液中;二是催化剂乌洛托品在母液精馏过程中发生部分分解反应形成的氨。这 2 条途径产生的氨通过甲醇的循环利用而逐渐在溶剂甲醇中累积,因此除去回收甲醇中的氨,防止体系中氨的累积,就能显著降低体系中的游离氨含量。脱除系统中的游离氨可采用化学法和物理法。

(1) 化学法。采用加酸中和的方法来除去回收甲醇中的氨,可以通过精确地调整体系的 pH 至甘氨酸的等电点,但这样会生成大量的铵盐(氯化铵或硫酸铵)。铵离子的增加必然影响反应副产物氯化铵的溶解度,从而加大结晶过程中甲醇的用量。例如用盐酸进行中和,氯化铵在醇析体系中的饱和浓度约为 9% (质量分数),通过计算知生产每吨甘氨酸需增加甲醇用量约 3 t,增加成本近 400 元,经济性较差。

(2) 物理法。氨在甲醇中的溶解度随温度的变化非常敏感(见表 1),因此可以采用汽提的方法来除去回收甲醇中的氨。将原有的常规甲醇精馏塔(如图 2(a)所示)改进为带汽提装置的甲醇精馏塔(如图 2(b)所示),该方案充分利用了甲醇精馏塔顶气相出料的潜热,只需在解吸塔底部提供少量的热能,就可使回收甲醇中游离氨的质量分数降低至 0.01% 以下。

表 1 氨在甲醇中的溶解度

温度/°C	0	15	25	64.5
溶解度/mL·mL ⁻¹	29.3	21.6	16.5	0

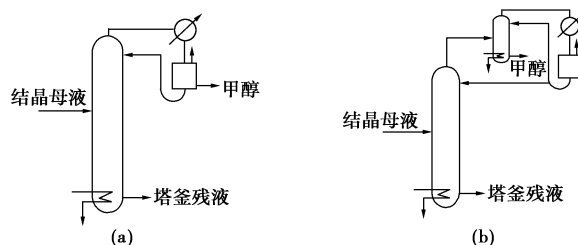


图 2 甲醇回收装置的改造方案示意图

3 改进后的甲醇回收装置工艺流程

该系统改造主要采用物理法进行,甘氨酸生产过程中产生的结晶母液主要含有甲醇、水、氯化铵、甘氨酸、乌洛托品及少量未反应的反应物,置于母液槽中。甲醇回收塔为填料塔,塔顶气相馏出物作为甲醇解吸塔的进料。控制甲醇回收塔塔釜温度为 115 ~ 120 °C,塔釜残液中甲醇质量分数在 1% 以下。塔釜残液去残液处理工序,经浓缩结晶后得副产品氯化铵。甲醇解吸塔塔顶出料经冷凝,含氨量较高的甲醇全部用于甲醇回收、解吸 2 个塔的回流,不凝性气体主要为氨气,通过氨吸收塔用水吸收为氨水。控制甲醇解吸塔塔釜温度为 64 ~ 65 °C,就能保证

(上接第 58 页)

[6] Zeng A P, Biehl H. Bulk chemicals from biotechnology: The case of 1, 3-propanediol production and the new trends[J]. *Adv Biochem Eng/ Biotechnol*, 2002, 74: 239 - 259.

[7] E I Du Pont de Nemours and Company. Production of 1, 3-propanediol from glycerol by recombinant bacteria expressing recombinant diol dehydratase: US, 5821092[P]. 1998 - 10 - 13.

[8] Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Gesellschaft fuer Biotechnologische Forschung mbH. Fermentive production of 1, 3-propanediol: US, 5254467[P]. 1993 - 10 - 19.

[9] 修志龙. 微生物发酵法生产 1, 3-丙二醇的研究进展[J]. *微生物学通报*, 2000, 27(4): 300 - 302.

[10] 刘海军, 王剑峰, 张代佳, 等. 用克雷伯氏菌批式流加发酵法生产 1, 3-丙二醇[J]. *食品与发酵工业*, 2001, 25(7): 4 - 7.

[11] 大连理工大学. 微生物发酵液中提取分离 1, 3-丙二醇的方法: 中国, 03133584. 5[P]. 2005 - 02 - 23.

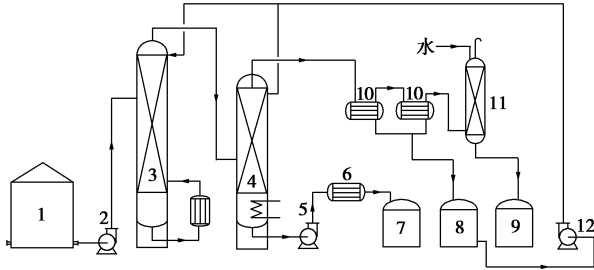
[12] 大连理工大学. 两步微生物发酵生产 1, 3-丙二醇的方法: 中国, 01138769. 6[P]. 2004 - 09 - 08.

[13] 大连理工大学. 一种微生物微氧发酵生产 1, 3-丙二醇的方法: 中国, 01117282. 7[P]. 2005 - 06 - 01.

[14] 邹世能, 刘得忠. 发酵法生产甘油[J]. *日用化学工业*, 1997(1): 41 - 43.

[15] 诸葛健, 方慧英. 发酵法生产甘油的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 1994(4): 65 - 70. ■

塔釜甲醇中氨质量分数在 1.0×10^{-4} 以下,出料经冷却后用于醇析结晶工序。改造后的甲醇回收装置工艺流程如图3所示。



1—母液槽;2—母液泵;3—甲醇回收塔;4—甲醇解吸塔;
5—出料泵;6—换热器;7—回收甲醇储槽;8—循环槽;
9—氨水储槽;10—冷凝器;11—氨吸收塔;12—循环泵

图3 改造后的甲醇回收装置工艺流程图

在甘氨酸的实际生产中采用上述回收流程,可以显著降低回收甲醇中的氨含量,且每生产1t甘氨酸蒸汽消耗仅增加0.2t,产品收率提高超过6%,生产区环境大为改善。

4 实施效果

技术改进后的溶剂回收工艺已在浙江新安化工集团股份有限公司6000t/a甘氨酸生产装置上成功实施,并长期稳定运转,效果显著。表2所示为装置技术改进前后回收甲醇质量的对比数据。由表2可以看出,回收甲醇的质量明显提高,特别是甲醇中游离氨含量的大幅度下降,对醇析结晶过程极为有利。

表2 改造前后回收甲醇质量对比

	改造前	改造后
甲醇质量分数/%	96.5	97.0
氨质量分数/%	1.5	8.0×10^{-3}
pH	12.0	6.5

表3所示为装置技术改造前后每吨甘氨酸生产成本的对比。由表3数据可以看出,生产甘氨酸的

原料成本均有不同程度的降低。由于增了解吸塔,蒸汽消耗与维修费用稍有增加,但每吨甘氨酸的生产成本降低了762.4元。

表3 改造前后每吨甘氨酸生产成本对比

项目	改造前	改造后	节约费用/元
氯乙酸/kg	1520	1410	660.0
乌洛托品/kg	190	175	81.0
甲醇/kg	280	274	13.8
液氨/kg	550	520	45.0
蒸汽/kg	11600	11800	-24.0
折旧维修费/元	259.6	273.0	-13.4
合计	—	—	762.4

甲醇回收系统装置技术改造总投入为67万元,甘氨酸的收率由原来的83%提高到89%以上,每年新增效益达457万元。另外由于提高了产品收率,改善了工人作业环境,生产效率得到提高,甘氨酸产率的实际增效达到了8%。

在原有溶剂甲醇回收装置中增设解吸塔来除去回收甲醇中溶解的氨气,使结晶体系的pH接近甘氨酸的等电点,从而降低了其在母液中的溶解度,提高了产品收率。技术改进后,回收甲醇中的氨质量分数低于0.01%,且回收的氨经水吸收成为氨水,还可以返回作为合成甘氨酸的原料,提高了氨的利用率,改善了车间生产环境。

在原有甲醇回收流程中仅增加甲醇解吸塔、氨水吸收塔、循环泵和中间贮槽等少数设备,投资省,操作简单,经济效益和环境效益显著。

参考文献

- [1] 任不凡,雷崧僧.草甘膦及其研究发展[J].农药,1998,37(7):1-3.
- [2] 秦伟程.甘氨酸的生产与发展趋势[R]//中国石油和化工分析报告.北京:中国石油化工协会,2002:13.
- [3] 韩富贵,韩国防,吴艳平.氨基乙酸与甲醇-水混全溶剂的相互作用[J].河南师范大学学报,1997,25(1):60-63. ■

“第二届化工应用技术开发热点研讨会”征文预通知

由中国化工信息中心和中国化工学会化学工程委员会主办、由《现代化工》编辑部承办的“第二届化工应用技术开发热点研讨会”将于2007年10—11月召开(地点待定)。配合本次会议,大会组委会将开展论文征集和优秀论文评选活动,征集到的论文经审核录用后将以《现代化工》(中文核心期刊,EI收录源期刊)增刊的形式正式出版。

“首届化工应用技术开发热点研讨会”是于2006年在

天津经济开发区召开的,共征集到论文160余篇,经审核录用112篇,以《现代化工》增刊的形式正式发表后,被EI收录108篇,评出获奖论文20篇。有关首届会议和论文收录情况见《现代化工》网站:<http://www.xdhg.com.cn>。

“第二届化工应用技术开发热点研讨会”的论文征集活动将从2007年3月份开始,具体征文范围将在本网站公布,敬请关注。
《现代化工》编辑部