

脂肪伯胺的清洁生产

刘振泊, 魏代军, 余庆海

(博兴华润油脂化学有限公司, 山东 博兴 256500)

摘要:介绍了博兴华润油脂化学有限公司脂肪伯胺清洁生产工艺的特点,并与传统工艺进行了比较。该清洁工艺各环节均采用 DCS 自动控制系统,制胺阶段采用氨水作抑制剂,生产废水经清洁工艺处理后能达标排放,产生的废渣也可综合利用。

关键词:脂肪伯胺;清洁生产;能耗;污染;废水;废渣

中图分类号:O623.73

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)04-0057-02

Clean production for primary aliphatic amine

LIU Zhen-bo, WEI Dai-jun, SHE Qing-hai

(China Resources (Boxing) Oleochemicals Co., Ltd., Boxing 256500, China)

Abstract: The character of clean production process of primary aliphatic amine in China Resources (Boxing) Oleochemicals Co. Ltd. is introduced, the difference between clean production process and conventional production process is compared. DCS automatic control system is used in each unit of the clean production process, and ammonia water is used as inhibitors in the preparation process of amine, the production waste water can reach the specification of industrial waste water to discharge, and waste residues also can be comprehensively utilized in the end.

Key words: primary aliphatic amine; clean production; energy consumption; pollution; waste water; waste residue

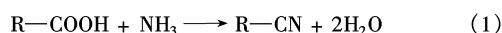
近年来随着油脂化工行业的蓬勃发展,作为油脂化工产品之一的脂肪伯胺的用量越来越大,从脂肪伯胺可衍生成弱阳离子或非离子表面活性剂,这些表面活性剂有广泛的用途,可用于合成矿物浮选剂、化纤油剂、织物柔软剂、农药乳化剂、石油破乳剂、杀菌剂、缓蚀剂、印染行业阳离子匀染剂、化肥防结块剂等。脂肪胺类产品的生产很容易产生“三废”,随着国家环保政策的限制和人们环保意识的增强,脂肪伯胺的清洁生产则更有重要意义。脂肪伯胺的生产工艺比较复杂,生产过程中要用到氨气、氢气等易燃、易爆危险化学品,中间产物脂肪腈及废水气味非常大,污染严重。博兴华润油脂化学有限公司通过工艺优化、科技攻关,在同行业中率先实现了脂肪伯胺的清洁生产。

1 脂肪伯胺清洁生产工艺的介绍

脂肪伯胺的清洁生产工艺包括制腈、制胺、废水处理和废渣处理等阶段。

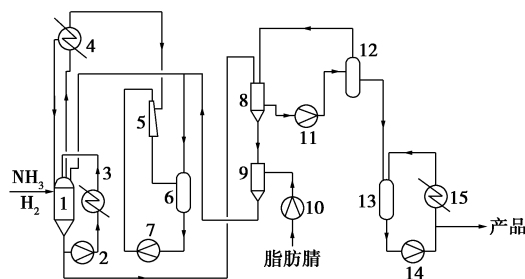
1.1 制腈阶段

制腈反应是脂肪伯胺生产的第一步反应,它以脂肪酸和液氨为原料,在一定的温度和压力下脱水而成。化学反应式见式(1)。



该公司传统的制腈反应在搅拌釜中进行,反应温度一般为 300~350℃,压力 0.3~0.5 MPa,反应时间 8~10 h。用氨压机使氨气循环,将水带出,最终生成脂肪腈。原工艺设备投资少,其缺点是:过程操作麻烦,人员劳动强度大,物料反应时间长,批次间产品差别较大,生产结束后需泄压,对大气造成了严重的污染。

该公司投资 2 亿元对脂肪伯胺生产工艺进行设计、改造,对存在的问题进行了技术攻关,关键设备和技术采用进口,生产中的各个环节均采用 DCS 自动控制技术,改进后的生产工艺流程见图 1。



1—反应器;2—循环泵;3—加热/冷却器;4—冷凝器;5—喷射器;
6—脱氨罐;7—循环泵;8—粗品罐;9—腈受器;10—进料泵;
11—过滤器;12—过滤器;13—产品罐;14—输送泵;15—加热器

图 1 改进后的脂肪伯胺生产工艺流程简图

改进后的流程首先将脲泵入脲受器中,在脲受器中加入新催化剂并回收上批催化剂,脲与催化剂混合后一起进入反应器中,并充入氨水和氢气,然后开启循环泵,并将物料加热到反应温度后维持此温度进行反应。反应合格的粗品伯胺导入沉降罐中进行沉降,沉降的催化剂回收于下一批原料中,粗品伯胺由过滤泵送往过滤机进行过滤,过滤后的产品经干燥后即成品。该装置也可以同时生产脂肪烷基仲胺,进料过程和准备过程同伯胺的生产完全相同,只是在反应阶段需要开启喷射器与水循环泵,将生产的氨气及时脱出并用水吸收,反应合格的仲胺物料的后处理与伯胺的生产相同。即同一套生产装置可以生产 2 种类型的产品。

经过上述技术改造后,批次生产量增为原来的 2 倍,反应时间比原来减少一半,产品质量稳定。反应结束后不需再泄压,避免了废气污染环境,使氨气得到了充分利用,同时也降低了操作员工的劳动强度。清洁生产制脲工艺与传统制脲工艺参数的比较见表 1。

表 1 清洁生产工艺与传统工艺的比较

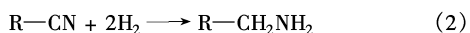
	投料量/ t	反应温度/ ℃	反应压力/ MPa	反应时间/ h	氨气定额/ t·t ⁻¹ ①	反应终点酸值/ mg·g ⁻¹	蒸馏收率/ %
清洁工艺	22	300	0.2	4.0	0.074	<0.2	96
传统工艺	10	320	0.3	8.5	0.093	<0.5	90

注:①氨气定额指生产 1 t 伯胺产品所消耗的氨气量(t)。

由表 1 可知,清洁生产工艺与原工艺相比:投料量增加了 1.2 倍,反应时间缩短约 1/2,氨气用量节约 20%,产品收率增加 6%。

1.2 制脲阶段

由脂肪脲制脂肪伯胺是一个加氢反应,化学方程式见式(2)。



在脂肪脲加氢过程中,传统生产工艺用氨气作抑制剂,反应完成后氢气和氨气必须卸压才能去蒸馏单元,每次泄压都会给大气造成污染;而清洁生产工艺采用氨水作抑制剂,氨水可使用制脲过程中生成的水,这样既节约用水又节约氨气。反应完成后,带压将物料导入粗胺储罐,不用将压力泄至常压,物料从粗胺储罐再去蒸馏操作单元。在批次操作方面,传统工艺采用的是对加氢釜先用氮气置换,再用氢气置换的操作过程,置换合格后再充入新鲜氨气,最后通氢气使系统压力增至反应压力。清洁工艺采

用泵将需要反应的脂肪脲打入反应器,再将所需氨水打入反应釜,不用置换,可直接通氢气,因整个操作过程没有泄压过程,所以清洁工艺不但无污染,而且能耗降低,生产过程非常环保。清洁生产制脲工艺与传统制脲工艺的比较见表 2。

表 2 传统制脲工艺与清洁制脲工艺参数对比

	是否自动控制	投料量/t	反应时间/h	反应压力/MPa	反应温度/℃	产品总胺值/mg·g ⁻¹	蒸馏收率/%	过程是否卸压	消耗定额/t·t ⁻¹ ①
清洁工艺	是	20	2.5	3.0	125	213.5	98	否	1.02
传统工艺	否	5	5.0	2.0	150	208.5	91	是	1.10

注:①消耗定额指每生产 1 t 伯胺所消耗的原料脂肪脲量(t)。

从表 2 可以看出:清洁生产工艺从脲到胺消耗定额降低 7%,该过程对大气不造成污染,产品收率高、质量好。

1.3 生产废水的处理

传统脂肪伯胺生产工艺的废水处理过程是:废水先经调节池、气浮池、曝气池、好氧生物膜池,再经沉淀池、过滤池排出,废水中物料含量较多、难处理,操作过程中的气味难闻刺鼻,经处理后一般化学需氧量(COD)质量浓度 > 600 mg/L,氨氮质量浓度 > 80 mg/L。清洁生产工艺的处理方法是先将废水加絮凝剂经气浮后将物料回收,再进一步加破乳剂,将回收料中的水除去,剩下的纯物料回收待用;剩下的废水经加热将氨气回收,再将废水进行厌氧处理,降低氨氮含量后,用泵打入好氧生物膜处理池处理。废水经好氧处理后再流入沉淀池,经沉淀后污泥进入污泥池,清水经无阀滤池过滤后,一般 COD 质量浓度 < 150 mg/L,氨氮质量浓度 < 45 mg/L。生产废水处理工艺流程见图 2。处理后的水可进入公司循环冷却系统用作循环水,也可直接排出厂外。处理后的废水指标完全符合国家规定的废水排放标准,国家规定的工业废水排放标准为:COD 质量浓度 < 500 mg/L,氨氮质量浓度 < 50 mg/L。

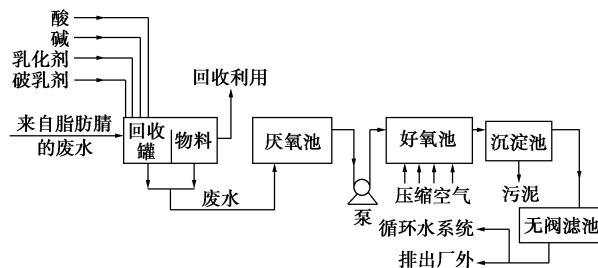


图 2 清洁工艺的废水处理流程图

(下转第 60 页)

的设计中,液体在中间降液管两侧不同溢流区域的流量分配主要是由出口堰的设置决定的。在该项目中,三溢流塔板采用等堰高、按堰长不等量分配的液体分配原则,而根据此原则来确定中间降液管的位置,使得降液管两侧的溢流面积和堰长成正比,这样,两侧液体在塔板上的总体停留时间是一样的,保证了塔板的总效率。

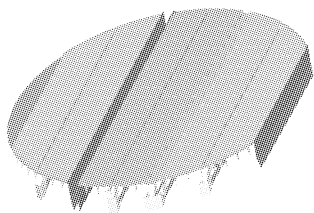


图 1 单层三溢流塔板法结构示意图

1.1 导向梯形浮阀

导向梯形浮阀(SGTV)是天津大学精馏技术国家工程研究中心在国内外应用条形浮阀、固舌和导向筛板等的基础上进行设计研发,由该研究中心所属的北洋国家精馏工程技术发展有限公司生产的高性能浮阀塔板。浮阀按尺寸大小分为 2 种,按阀片形状又分为 A、B 2 种型号(见图 2),该阀吸收了 V 型栅板的优点,将矩形阀片改为梯形阀片,使气流的推液作用得到了加强,特别是 B 型浮阀,在 A 型浮阀侧面开孔的基础上,在阀体的前方增加 1 个开孔,在真正发挥导向作用的同时,加强了阀体的推液作用。该阀体采用可上下浮动调节气体流通面积的浮阀结构,除具有普通浮阀塔板的优点外,导向梯形浮阀塔板的主要特点为:①具有前向推液和两侧斜前方推液作用,有效降低了塔板上气液相返混、气流相

互冲击和鼓泡程度,创造了低液面梯度和更加稳定的板上液体流场,从而减小塔板上的液层高度、塔板压力降;②可减少塔板上的液面落差,从而改善进入塔板的气体分布,并大大减少进口局部漏液的可能性,塔板漏液下限大大降低;③喷射导向梯形浮阀塔板的阀孔动能因子上限更高,气体斜喷有利于抑制雾沫夹带;④改善塔板上的气、液流均匀性,从而改善气液传质性能,传质效率的提高有助于保证汽油分馏塔的分馏要求;⑤浮阀的梯形结构大大提高了塔盘的操作弹性,保证汽油分馏塔可以在较大的弹性范围内正常稳定操作;⑥抗堵塞性能更强,可避免聚合结焦物堵塞;浮阀刚度好、不旋转、不磨损且不会脱落,从而保证汽油分馏塔长周期稳定运行。

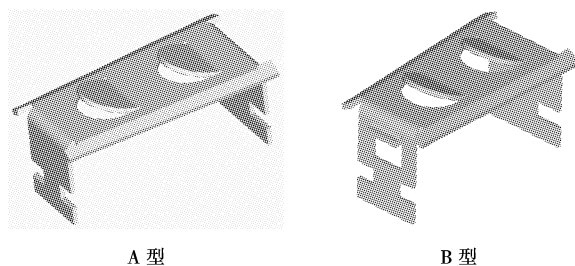


图 2 导向梯形浮阀三维效果图

1.2 流体力学计算

采用 Fluent 流体力学计算软件对三溢流塔盘进行流体力学计算,结果见表 1。计算过程中对流体在塔内的流动进行分拆,并对结构设计结果进行验证。计算结果表明:三溢流塔盘上溢流强度比双溢流盘堰大大降低,板上清液层高度也有所降低。采用三溢流塔盘更好的保证了该塔的汽油和柴油的分离质量。

(上接第 58 页)

1.4 废渣的处理

废渣主要有脂肪腈和脂肪胺的蒸馏残渣。脂肪腈渣可用作抛光膏;脂肪胺渣经处理后可生成脂肪烷基季铵盐,用来生产柔软剂和有机膨润土助剂,实现了“变废为宝”,每吨废渣又能为公司增加 2 000 多元的经济收入。

2 清洁生产的优越性

综上所述,伯胺清洁生产工艺的优越性主要体现在以下几个方面:

- (1) 每吨产品生产比原来节能降耗 10.5%;
- (2) 生产过程从进料反应到出料及包装都使用

微机自动控制,大大降低了职工的劳动强度;

(3) 因原材料利用率高,生产原料单耗比原来降低 12.5%;

(4) 生产环境大大改善,因整个生产过程中不卸压,最大限度地避免了大气污染;

(5) 污水得到有效处理,处理后的废水 COD 质量浓度 < 150 mg/L,氨氮质量浓度 < 45 mg/L,真正实现废水“达标”排放。

脂肪伯胺作为重要的表面活性剂中间体,随着国家环保政策的不断加强和完善,人们环保意识的日益增强,研究和推广脂肪伯胺的清洁生产是非常必要的。该公司实现了脂肪伯胺的清洁生产,对国内同类企业的生产工艺改造提供了有益的借鉴作用。■