

草甘膦生产中甲醇回收工序技术改造

张立新¹, 周卫星¹, 王吉红², 赵海峰², 唐恒丹², 罗良²

(1. 镇江江南化工厂, 江苏 镇江 212002; 2. 天津天大天久科技股份有限公司, 天津 300072)

摘要: 针对草甘膦生产中甲醇回收工序存在的产量低、质量不稳定、能耗高等问题, 在对原有装置进行分析及模拟计算的基础上, 提出了以下改造方案: ①将甲缩醛塔回流比从 8.0 降至 3.8 左右; ②选用新型填料和塔内件降低全塔压降。工业试验结果表明, 改造后的装置生产能力扩大 2.25 倍, 能耗大幅降低, 从而在扩能的同时节约了成本。

关键词: 甲醇; 草甘膦; 甲缩醛; 填料; 改造

中图分类号: TQ457.29

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-59-03

Technical revamping of methanol recovery process in glyphosate production

ZHANG Li-xin¹, ZHOU Wei-xing¹, WANG Ji-hong², ZHAO Hai-feng², TANG Heng-dan², LUO Liang²

(1. Zhenjiang Jiangnan Chemical Co., Zhenjiang 212002, China; 2. Tianjin UnivTech Co., Ltd., Tianjin 300072, China)

Abstract: Aiming at the problems such as low yield of product, unstable quality and high energy consumption, etc., which exist in the methanol recovery process in glyphosate production, the revamping scheme was put forward as follows: ① the reflux ratio of methylal tower was decreased from 8.0 to 3.8 or so; ② the new packing and tower inner parts were used to reduce pressure drop. The industrial tests proved that the capacity of the modified equipment was enlarged by 2.25 times and meanwhile the energy consumption dropped down dramatically, so the cost was saved while production capacity going up.

Key words: methanol; glyphosate; methylal; packing; revamping

草甘膦自 20 世纪 70 年代中期商品化以来, 由于具有卓越的除草性能, 应用范围不断扩大, 再加上近年来美国孟山都公司 (Monsanto Company) 在抗草甘膦作物方面的研究和推广取得了很大的进展, 从而推动了全球草甘膦消费量稳步提高。我国草甘膦的发展始于 20 世纪 80 年代中期, 由于出口形势较好, 各地于 20 世纪 90 年代初新建了很多生产装置, 目前生产能力已超过 8 万 t/a。经过近 20 年的发展, 草甘膦已成为我国产量仅次于甲胺磷的农药品种, 但出口量却居首位^[1]。镇江江南化工厂是我国草甘膦的主要生产厂家, 年产草甘膦 2 万 t。随着形势的发展及生产规模的扩大, 其原有生产装置中甲醇回收工序已不能满足需求。为此, 该厂在 2004 年 11 月对甲醇回收工序中甲缩醛/甲醇精馏系统进行了全面改造。

1 装置简介及分析

1.1 装置简介

镇江江南化工厂草甘膦生产装置自 1978 年投产以来, 先后在甲醇回收工序增设 3 套相同的甲缩醛塔-甲醇塔装置, 其具体工艺及结构参数为: ①每

套装置处理能力为 2 t/h; ②原甲缩醛塔为散堆填料塔, 直径为 1 100 mm, 内装 25 mm 陶瓷矩鞍环填料; ③原甲醇塔也为散堆填料塔, 直径为 800 mm, 内装 25 mm 陶瓷矩鞍环填料。

1.2 改造目的

随着生产规模的扩大, 甲醇回收工序处理量由 6 t/h 增加到 9 t/h。该厂原有的 3 套甲醇回收装置已不能满足要求, 必须对其进行扩能改造, 采用新型的填料及塔内件来满足生产需要。同时要求产品质量达到以下要求: 甲缩醛质量分数 $\geq 85\%$, 甲醇质量分数 $\geq 99\%$, 残液中甲醇质量分数 $\leq 0.5\%$ 。

1.3 对原有装置的分析

结合 PRO-II 流程模拟软件计算所得结果和现场操作数据, 发现原有装置工艺及结构存在诸多不合理之处, 致使原装置处理能力受到限制, 能耗过高。主要是: ①两塔塔径设计不合理, 原甲缩醛塔塔径为 1 100 mm, 操作回流比为 8.0, 经过反复模拟计算和分析确定该塔回流比控制在 3.8 左右较为适宜; ②两塔中使用的陶瓷散装填料通量小, 效率低, 压降大, 是一种较落后的填料。

经过反复模拟计算结果表明, 现有的 2 套装置

收稿日期: 2005-04-04; 修回日期: 2005-05-24

作者简介: 张立新(1966-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事精细化工方面的研究; 王吉红(1967-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事精馏分离方面的研究, 通讯联系人, 022-27402161, jhwang@mail.zlnet.com.cn。

经过改造后即可满足扩产要求。

2 模拟计算及改造方案

首先,需要通过流程模拟计算确定原有装置是否可以满足扩产以后的处理能力。甲醇回收工序中甲醇-甲缩醛-水三元体系属于强非理想体系,甲缩醛分别与甲醇、水形成二元共沸体系,甲醇、甲缩醛、水形成三元共沸体系,对于低压单一液相系统,Wilson、NRTL、UNIQUAC 等活度系数模型均适用。笔者经过综合考虑,认为以 Wilson 方程作为平衡常数(K 值)的计算模型较为适宜;气相参数用理想气体方程计算;系统焓值用 Ideal-Gas、Henry's Law 的非对称模型计算。甲醇-甲缩醛-水三元体系中所含二元体系的 Wilson 模型参数如表 1^[2]。

表 1 Wilson 模型二元交互作用参数

体系	水-甲醇	甲缩醛-水	甲醇-甲缩醛
参数/ $J \cdot mol^{-1}$	225.3 444.1	629.1 2271.7	-65.9 903.8

通过详细模拟计算,确定如下改造方案:①将原装置中甲醇塔和甲缩醛塔位置互换;②选择新型高效填料——DZ 型高效填料、Zupak 型填料和 Chaopak 型填料,并用重新设计的新型塔内件代替原塔内件设备。

DZ 型高效填料同传统填料相比,主要特点在于其表面经过机械处理。填料经表面处理,比表面积增加 30% 左右,空隙率达到 95% 以上,液体在其上更容易形成均匀的液膜,气体经过其表面时湍动更剧烈,加强了传质传热的功能。同时根据流体力

(上接第 58 页)

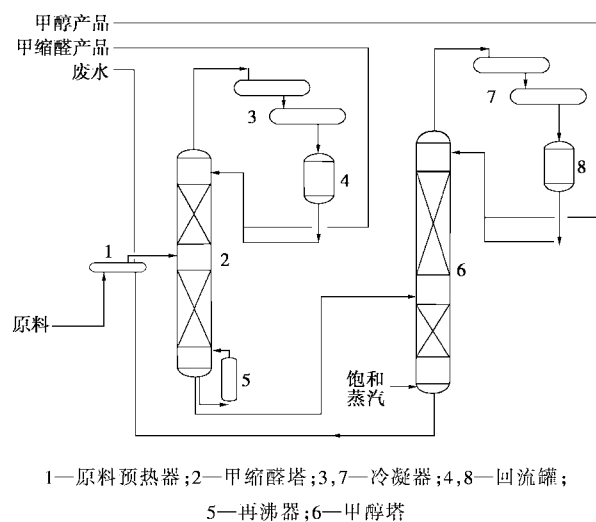
沉积层厚度的增加,在膜管的某些部位形成流动死区和滞留区,从而导致膜通量下降。而在本实验中,当悬浮液质量浓度高达 50 g/L 时,湍流促进器同样可显著增大膜通量。这说明即使在较高的悬浮液质量浓度下,所使用的外置式湍流促进器也不会使膜管的某些部位形成流动死区和滞留区,所以可以进行高悬浮液质量浓度的膜过滤强化实验。

3 结论

(1)在 3 种外置式湍流促进器(推进式、螺旋式、圆筒式)强化膜过滤实验中,推进式湍流促进器的强化效果最明显。

学研究结果,将倾斜角度稍加调整,使得流体流动更加顺畅,气、液流过两盘填料接触点时不会发生流道的急剧变化,从而使压降变小,通量变大。液体分布器采用高通量、低压降的槽式液体分布器;液体收集器采用百叶窗式液体收集器;甲缩醛塔塔底再沸器采用热虹吸式再沸器。为解决改造后甲醇塔塔底再沸器加热面积不够的问题,将甲醇塔塔底加热方式改为饱和蒸汽直接加热;为了保证冷凝效果,塔顶冷凝器采用串联的两级冷凝结构。

改造后甲醇回收工序工艺流程如图 1 所示,改造后两塔的结构如图 2 所示。通过上述改造,利用 2 套原有装置即可满足生产需要,每套装置处理能力为 4.5 t/h。有关模拟计算结果见表 2。采用新型 DZ 型高效填料及 Zupak 型填料进行流体力学核算,结果如表 3 所示。



1—原料预热器;2—甲缩醛塔;3,7—冷凝器;4,8—回流罐;
5—再沸器;6—甲醇塔

图 1 改造后甲醇回收工序工艺流程

(2)随着湍流促进器旋转速度的增加,膜通量也相应增加。

(3)即使在较高的悬浮液质量浓度下,所设计的外置式湍流促进器也不会使膜管的某些部位形成流动死区和滞留区,同样会提高膜通量。

参考文献

- [1] Vitulli G, Verrazzani A, Pitzalis E, et al. [J]. Catalysis Letters, 1997, 44 (3-4): 205-210.
- [2] Ueda T, Hata K, Kikuoka Y. [J]. Water Science and Technology, 1996, 34(9): 189-196.
- [3] Ueda T, Hata K. [J]. Water Research, 1999, 33(12): 2888-2892.
- [4] 南京工业大学. 一体式悬浮床无机膜反应器[P]. CN 02138439. 8, 2002-10-15.
- [5] 邢卫红, 童金忠, 徐南平, 等. [J]. 化工进展, 2000, 19(1): 44-49. ■

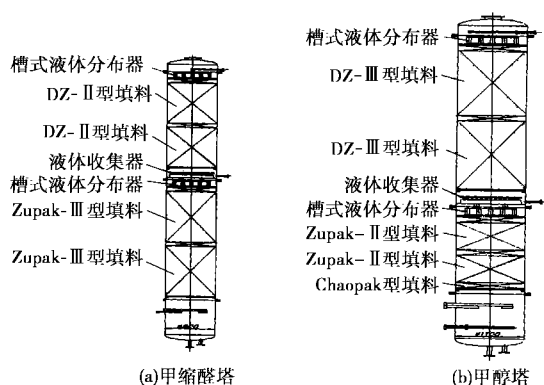


图2 改造后的甲缩醛塔和甲醇塔结构图

表2 PRO-II模拟计算结果

进料	甲缩醛 塔塔顶	甲缩醛 塔塔底	甲醇 塔塔顶	甲醇 塔塔底
温度/℃	25.0	42.0	73.1	64.6
压力/kPa	110.0	101.0	104.0	104.0
流量/kg·h ⁻¹	4500.0	500.0	4000.0	2444.0
质量分数/%				
甲醇	0.55	0.0998	0.6063	0.9923
水	0.35	0.0002	0.3937	0.0077
甲缩醛	0.10	0.8999	6.3 × 10 ⁻⁶	1.0 × 10 ⁻⁵
			3.1 × 10 ⁻²⁷	

表3 流体力学核算结果

	甲缩醛塔 (精馏段/提馏段)	甲醇塔 (精馏段/提馏段)
液相流率/kg·h ⁻¹	1824/5492	2933/5517
气相流率/kg·h ⁻¹	2304/1472	5377/3941
F 因子/Pa ^{0.5}	1.68/1.67	2.46/2.30
喷淋密度/m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	4.26/13.2	4.12/6.89
操作能力/%	66.8/68.5	77.5/72.1
压降/Pa·cm ⁻¹	0.20/0.32	0.59/0.68

3 工业试验

经色谱分析,甲缩醛塔、甲醇塔塔顶及塔底工艺参数及组成见表4。

表4 甲缩醛塔、甲醇塔塔顶及塔底工艺参数及产品组成

名称	甲缩醛塔	甲醇塔
塔顶温度/℃	39~40	66~68
塔釜温度/℃	76~78	104~106
塔顶压力/kPa	101	101
回流比	3.8	1.6
塔顶甲醇质量分数	0.11	0.995
塔顶水质量分数	0	0.005
塔顶甲缩醛质量分数	0.89	0

注:甲醇塔塔釜甲醇质量分数为0.001,水质量分数为0.999。

新装置于2004年11月开始投料试运行,经72h满负荷连续生产,产品质量全部达到要求,甲缩醛产品纯度达到88%,甲醇产品纯度为99%,底水合格。两塔塔顶、塔底温度及压力值同模拟计算结果基本吻合,装置一次试车成功。

4 结论

将实际生产得到的产品纯度和工艺模拟结果进行对比,可以认为对整个精馏流程的模拟计算是正确的。通过工艺优化并使用由天津天大天久科技股份有限公司开发的高效填料塔技术及精馏装置,使得甲醇回收装置设计合理,运行平稳,操作弹性大,改造后装置处理能力扩大了2.25倍。镇江江南化工厂采用的是目前我国绝大多数草甘膦生产企业采用的亚磷酸二甲酯法生产草甘膦,在对草甘膦生产中甲醇回收工序的改造中,通过大幅降低甲缩醛塔回流比,并且通过选用新型填料和塔内件降低全塔压降,使操作能耗大幅下降,从而使该法更具竞争力。

参考文献

- [1] 邱祖民, 骆赞椿, 胡英. [J]. 高校化学工程学报, 1997, 11(2): 189-192.
- [2] 魏文德. 有机化工原料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 347-350. ■

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征订

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于2001年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》于2003年底出版,在第一版的基础上进行了核实更新,收录企业由原来的1041家增加到1651家,同时收录了100多家日本相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干

燥、成型、烧结、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序,并附有产品索引。每本定价100元人民币。

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室

联系人:杨瑞影

单位:中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街53号(100029)

电话:010-64444095,64444090 转分机842

传真:010-64437104