

# 亚磷酸二甲酯尾气的分离 回收工艺

陈晓祥<sup>1</sup> 任不凡<sup>2</sup> 周海杨<sup>2</sup>

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

**摘要:**介绍了亚磷酸二甲酯生产中尾气回收的工艺原理,对尾气中氯化氢及氯甲烷的分离回收过程进行了分析;提出了采用吸收剂分段循环和降温相结合的回收工艺,将此工艺应用于 3 万 t/a 的亚磷酸二甲酯生产装置的尾气回收上,可使氯化氢的回收率达 99.9%,氯甲烷的回收率达 93% 以上,盐酸质量分数大于 30%,尾气中氯甲烷的质量分数小于 5%。

**关键词:**亚磷酸二甲酯;氯化氢;氯甲烷

中图分类号:TQ028.1;TQ457.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)03-0051-03

## A separation and recovery process of tail gases in producing dimethyl phosphite

CHEN Xiao-xiang<sup>1</sup>, REN Bu-fan<sup>2</sup>, ZHOU Hai-yang<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Xin'an Chemical Industry Group Co. Ltd., Jiande 311600, China)

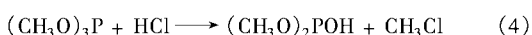
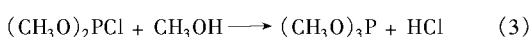
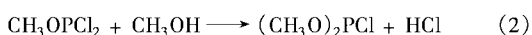
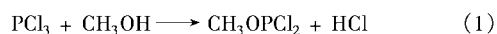
**Abstract:** Separation and recovery process principles of tail gases in producing dimethyl phosphite were introduced; Separation and recovery courses of hydrogen chloride and methyl chloride in tail gases were also analyzed. The percent recovery for hydrogen chloride and methyl chloride is over 99.9% and 93%, respectively, by using the process of combining stage recycle of solvent with lower temperature. Mass fraction of hydrochloric acid is over 30% and mass fraction of methyl chloride in tail gases is less than 5% on a pilot scale of 30 000 t/a of dimethyl phosphite.

**Key words:** dimethyl phosphite; hydrogen chloride; methyl chloride

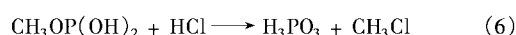
近年来,随着国内烷基酯法草甘膦的生产规模不断扩大,亚磷酸二甲酯的需求量急剧增加,原生产方法面临可持续发展的严峻挑战,尾气的回收利用成当务之急。因此,按照清洁生产原则,从排出的反应尾气中分离氯化氢制取浓盐酸,回收氯甲烷,以实现零排放,对提高亚磷酸二甲酯生产的技术水平和环境保护具有重要意义。

## 1 工艺原理

三氯化磷与甲醇反应生成亚磷酸二甲酯的反应机理如下:



中间产物亚磷酸三甲酯极不稳定,只要有氯化氢存在,就能反应生成亚磷酸二甲酯。总反应中有 2 mol 的氯化氢生成,而氯化氢的存在又极易与亚磷酸二甲酯发生如下的副反应:



反应温度越高,时间越长,副反应越多。三氯化磷与甲醇的反应是强放热瞬时反应,尾气回收工艺的关键是创造 2 种反应物充分接触的条件,缩短反应时间,有效地移走反应热,尽可能脱除反应产物中的氯化氢,以抑制副反应的发生。酯化反应一般在喷射反应器中进行,在真空条件下,三氯化磷与甲醇成直角喷入反应器中。出喷射反应器的物料进混合釜继续反应,同时生成的氯化氢和氯甲烷气体被真空脱除。反应产物再经脱酸釜进一步真空脱除氯化氢和氯甲烷后,进行分离精制<sup>[1-2]</sup>。

由于生产系统的真空度较高,故反应尾气的分离回收极为困难。多年来用水吸收尾气中的氯化氢,制成的盐酸质量分数不超过 20%,氯化氢的回收率仅达 70% 左右。稀盐酸销售困难,无法处理。不少厂家将稀盐酸中和后排放,氯甲烷气体亦放空排放。



部分吸收剂再循环操作。为移走吸收热,保证吸收塔底部排出的盐酸浓度,浓酸吸收塔和稀酸吸收塔的循环吸收剂经冷却器降温后从塔顶引入。

上述吸收流程的特点如下:①连续吸收流程总体上实现了水与气体的逆流接触,增大了传质推动力;②吸收剂再循环可在一定程度上降低吸收剂出塔温度,对吸收有利;③采用吸收剂再循环能保持塔内填料良好的润湿,可明显增大容积传质系数;④由于尾气中的氯化氢被逐步吸收,故各吸收塔的塔径依次减小。这不仅有利于操作,而且降低了设备投资;⑤与单塔全循环相比,采用吸收剂分段循环、分段冷却降温的多塔串联流程,降低了返混程度,提高了传质效果,从而降低了各塔的填料层高度,大大减小了制造安装的困难。

### 3 氯甲烷的回收

#### 3.1 过程分析

由氯甲烷的性质可知,当氯甲烷气体的温度处于临界值以下时,可以用加压的方法使其液化。一般可采用两段水冷式空气压缩机或者氨压缩机,把氯甲烷气体压缩至 0.7 ~ 0.8 MPa,然后再用间接冷却的方法使其冷凝为液体<sup>[3]</sup>。

亚磷酸二甲酯尾气经过水吸收塔分离了其中的氯化氢后进入真空泵。出真空泵的氯甲烷气体温度较高,其中含有饱和水,故压缩前应先干燥。如果对产品没有特殊要求,可采用降温干燥和碱干燥及硫酸干燥相结合的方法降低含水量。气体经降温后可再经碱洗塔或硫酸吸收塔进一步干燥。

#### 3.2 流程简述

按上述分析,流程设计须采取如下措施:①设置间壁换热器,降低出真空泵尾气的温度,以使其中的大部分水气被冷凝排出;②设置气柜以稳定操作,设置间接冷却器将出气柜的尾气冷却,以减小后序碱洗与酸洗的负荷;③设置碱洗塔,采用碱液再循环操作,进一步脱除尾气中的水分;④为增大硫酸脱水时的传质推动力,应采用尾气连续通过各塔,硫酸分塔循环、分塔冷却的总体逆流的连续操作流程。由此设计的氯甲烷回收流程见图 2。

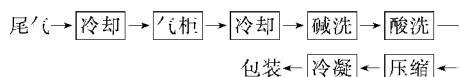


图 2 氯甲烷回收流程示意图

分离了氯化氢的反应尾气进入真空泵,出真空

泵的气体经降温冷却后进入气柜;由气柜排出的气体经气液分离后依次进入冷却器、碱洗塔和串联的酸洗干燥塔,碱洗塔和酸洗塔均采用液体再循环操作;出硫酸干燥塔的氯甲烷气体最后经气液分离器进入压缩机,压缩后的氯甲烷气体经油气分离器除油后进入蛇管冷凝器或深冷器,冷凝后的液体即为产品。

酸洗系统亦采用气液两相总体逆流的连续操作流程:硫酸经 4 塔循环、分段冷却;尾气连续通过各塔,除去其中的微量水分。硫酸干燥流程与图 1 所示的氯化氢回收流程基本相同,酸洗塔排出的稀酸可用于造纸工业。

## 4 主要回收设备

### 4.1 吸收塔

根据氯化氢回收过程的特点,采用填料吸收塔有如下优点:①塔径不大,填料塔因结构简单而造价便宜;②对于腐蚀性物系,填料塔更合适,因其可采用瓷质或塑料填料;③对于易起泡物系,填料塔更合适,因填料对泡沫有限制和破碎作用;④填料塔的压降比板式塔小,因而对真空操作更为适宜;⑤填料塔的操作弹性大、传质面积大,更适于低含量氯化氢的吸收。亚磷酸二甲酯的生产为高真空操作,反应生成的氯化氢气体溶于水,具有极强的腐蚀性。综合考虑生产过程的特点,以采用填料塔为宜,尤以采用压降小的规整填料为最佳。这样可减小气体的流动阻力,以保持较高的真空度。

### 4.2 冷却器和冷凝器

由于盐酸具有强腐蚀性,氯化氢吸收中的冷却器宜采用列管式或块孔式石墨换热器。不透性石墨是既耐腐蚀又能导热的非金属材料,其中酚醛树脂浸渍石墨对大部分有机物、无机物和盐类、溶剂等均有良好的耐腐蚀性能,导热系数比一般碳钢大 2 倍多,热膨胀系数小,耐温急变性能好,但机械强度较低,脆性较大。新近出现的石墨改性聚丙烯换热器,其列管为改性聚丙烯,大大改善了石墨列管易破损的弊端。块孔式石墨换热器结构坚固,不易破损且传热系数高于列管式换热器;其缺点是流动阻力较大,孔道小,易堵塞。

对于氯甲烷回收,由于碱液和浓硫酸对碳钢无腐蚀,故碱洗塔和浓硫酸干燥塔的冷却器采用普通碳钢即可,而与稀硫酸接触的冷却器可用哈氏合金的板式换热器或上述的石墨换热器。

(下转第 55 页)

液,流到降液管中的液体基本不含气泡,使降液管的通过能力大幅提高,所以无论是气相通量还是液相通量均可提高。因而,该塔盘具有处理量大、操作弹性大的特点;另外由于矩形开孔具有高速气流的冲刷作用,具有较强的抗堵塞能力,故特别适用于含固体颗粒及易发生自聚的物料的精馏。

## 2 常压塔的改造设计

### 2.1 改造前的状况

表1 改造前常压塔的主要设备和操作参数

项目	数据
塔径/mm	1200
塔板数及类型	46层,条形浮阀
板间距/mm	500
馏分抽出位置/层	
侧线1	34/36
侧线2	25/27
侧线3	13/15/17
侧线4	7/9/11
进料量/t·h <sup>-1</sup>	31

注:塔盘编号自下而上。

(上接第53页)

氯甲烷对普通碳钢无腐蚀性,除定型设备外,其余设备和管道均可用碳钢制作。对尾气回收工艺影响较大的设备是降温干燥器和氯甲烷冷凝器。降温干燥器为一般列管式换热器,可以采用0~5℃的恒温水作降温介质,也可采用0℃以下的冰盐水作降温介质。但0℃以下的冰盐水作降温介质时,冷凝器易发生冰堵,因此在安装时应增设加温设施。氯甲烷冷凝器最好采用浸没于冰盐水釜中的蛇管冷凝器。

## 5 实施效果

上述的尾气回收工艺已在年产3万t亚磷酸二甲酯的生产装置上实施成功,并长期稳定运行,效果显著。表1给出了新老工艺的氯化氢分离效果对比,表2给出了新老工艺的氯甲烷回收效果对比。回收氯甲烷的质量超过我国化工行业标准HG/T 3674—2000所要求的优级品控制指标,可用作生产有机硅的优质原料。

表1 新老工艺的氯化氢分离效果对比

项目	老工艺	新工艺
操作方式	间歇	连续
塔型	降膜	塑料阶梯环填料
氯化氢回收率/%	74.0	99.9
盐酸质量分数/%	24	30

表2 改造前常压塔各抽出馏分馏程 ℃

	初馏点	50% <sup>①</sup>	90% <sup>①</sup>	98% <sup>①</sup>	终馏点
塔顶轻油	33	105	140	—	186
200#溶剂油	135	165	173	190	224
轻柴油	174	253	299	—	318
液蜡原料油	265	315	331	—	345
重柴油	275	320	340	—	361

注:①是指蒸出体积分数分别为50%、90%、98%时各馏分的馏程。

改造前,常压塔使用常规条形浮阀,共有46层塔盘,除塔顶和塔底抽出外,常压塔共有4条侧线抽出馏分,馏分分别为200#溶剂油、轻柴油、液蜡原料油和重柴油。另外,根据生产方案,侧线4大多与侧线2合并。表1和表2分别列出了改造前常压塔的基本操作参数和各侧线馏分馏程。

由表2数据可以看出,各侧线的馏程重叠现象十分严重,分别达到了51、50、53和70℃,严重影响了各侧线抽出馏分的质量和拔出率,直接影响了企业的经济效益。

表2 新老工艺的氯甲烷回收效果对比

项目	老工艺 <sup>[3]</sup>	新工艺
氯甲烷质量分数/%	98.0	99.5
水分质量分数/%	0.100	0.005
酸度(以HCl计)/%	0.008	0.002
蒸发残渣质量分数/%	0.008	0.003
氯甲烷回收率/%	85	93

## 6 结论

①采用连续逆流吸收,解决了从高真空亚磷酸二甲酯尾气中分离回收氯化氢的技术难题;开发对环境友好的清洁流程,解决了氯甲烷的回收及纯化等技术难题。

②实践证明,上述的尾气回收方法工艺先进、技术成熟,能实现零排放,是适合我国国情及可持续发展战略、节省资源的清洁工艺。此工艺的实施有利于形成亚磷酸二甲酯-草甘膦-有机硅联产的绿色产业链。

### 参考文献

- [1] 朱志峰.[J].农药,1994,33(3):7-8.
- [2] 陈晓祥,李诚建,胡跃华.[J].化学世界,2000,41(12):638-640,631.
- [3] 陈学军,王群孝,陈晓祥.[J].农药,1998,37(6):19-20. ■