

## 工艺与设备

# 草甘膦生产中三乙胺的连续回收工艺

陈锡华

(福建三农集团股份有限公司, 福建 三明 365000)

**摘要:** 烷基酯法生产草甘膦需要消耗大量的三乙胺作催化剂。针对早期的三乙胺回收工艺和在小试基础上改进的回收工艺的缺点, 提出了一种三乙胺连续回收工艺, 实现了母液连续中和分层及精馏操作; 将此工艺应用于福建三农集团公司 5 000 t/a 草甘膦生产过程的三乙胺回收中, 每年可节省三乙胺 100 t, 液碱(折纯) 295 t。

**关键词:** 草甘膦; 三乙胺; 重力层析器

中图分类号: TQ457.29; TQ226.31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)03-0049-02

## A continuous recovery process of triethyl amine in producing glyphosate

CHEN Xi-hua

(Fujian Sannong Group Co. Ltd., Sanming 365000, China)

**Abstract:** Producing glyphosate by alkyl esterification method needs a large amount of triethyl amines which are used as catalysts. Directed against disadvantages existing in the conventional process and an improved process on the basis of test, a continuous recovery process of triethyl amine in producing glyphosate was proposed, realizing continuous neutralization and rectification of mother liquor, and was applied in recovery of triethyl amines in producing 5 000 t/a of glyphosate for Fujian Sannong Group Co. which can save 100 t/a of triethyl amines, 295 t/a of liquid alkali.

**Key words:** glyphosate; triethyl amine; gravity decanter

草甘膦(glyphosate)是目前世界范围内使用最广泛的除草剂品种。目前我国主要采用烷基酯法生产, 以甲醇为反应溶剂, 在催化剂三乙胺的存在下, 甘氨酸首先和聚甲醛反应生成 N,N-二羟甲基甘氨酸, 再与亚磷酸二甲酯反应后加盐酸水解生成草甘膦。生产过程需要大量的三乙胺作催化剂, 每生产 1 t 草甘膦原粉需投入三乙胺约 0.9 t。三乙胺价格较高, 对其连续、高效的回收不仅可以大大减少设备投资, 节约生产用地, 降低草甘膦生产成本, 还能大大减轻工人的劳动强度, 减少污染物排放, 对保护环境有着重要意义。

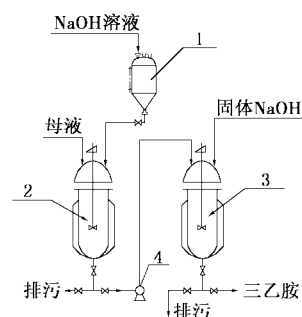
## 1 三乙胺回收工艺的技术沿革

### 1.1 早期的三乙胺回收工艺

三乙胺作为催化剂参与草甘膦合成反应之后, 产物加盐酸水解, 然后经结晶过滤得草甘膦原粉和结晶母液, 三乙胺以其盐酸盐的形式溶解于母液中。在草甘膦投产初期, 生产技术水平较低, 利润率高, 生产企业大多采用图 1 所示的简单工艺流程回收三乙胺。

结晶母液首先打入母液中和釜, 在 40℃ 以下滴

加质量分数为 30% 左右的氢氧化钠溶液, 中和至 pH 值  $\geq 13$ , 静置后分层, 上层的粗三乙胺中加入质量分数大于 96% 的氢氧化钠, 脱水得到的 98% (质量分数) 以上的精三乙胺至合成工序循环套用, 下层母液水相排至污水池, 经处理后排放。



1—计量槽; 2—中和釜; 3—脱水釜; 4—泵

图 1 早期的三乙胺回收工艺流程示意图

### 1.2 三乙胺回收工艺的改进

经对反应过程的物料衡算和化验分析, 草甘膦结晶母液中加入碱液中和、静置分层后的下层母液的水相组成(质量分数, 下同)为: 三乙胺 1% ~ 3% (视 pH 值及温度不同而异), 草甘膦 1% ~ 3%, 氯化

钠 > 15%，亚磷酸及其盐约 10%，其余为水。早期的三乙胺回收工艺将下层母液水相排至污水池，必然造成少量三乙胺及草甘膦的浪费，也给环境治理带来很大负担。经小试证明，对母液进行简单精馏即可回收其中少量的三乙胺，回收后的母液再经浓缩可回收少量的草甘膦。

在小试的基础上，三乙胺回收工艺得以改进，图 2 为改进后的三乙胺回收工艺流程图。

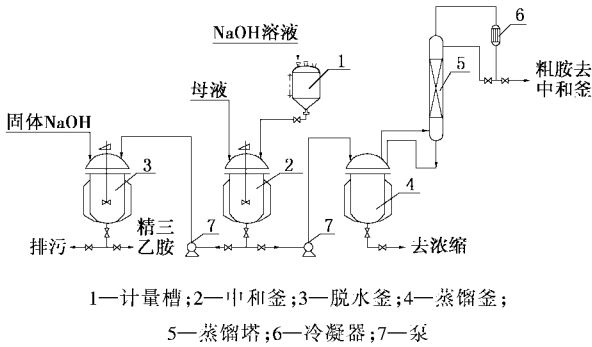


图 2 改进后的三乙胺回收工艺流程示意图

将分层后的下层母液水相打入三乙胺蒸馏釜，用蒸汽加热进行间歇精馏，接收 76 ~ 90℃ 的馏分（三乙胺质量分数约为 70%）返回母液中和釜。精馏后的母液再经浓缩回收其中少量的草甘膦，调配成质量分数为 10% 的草甘膦水剂。

## 2 三乙胺连续回收工艺的实现

经上述改进后的三乙胺回收工艺回收率有所提高，但随着草甘膦大规模生产装置的投入运行，其缺点不断显现：

① 因回收工艺为间歇操作，生产周期较长，设备生产能力低，投资较大。

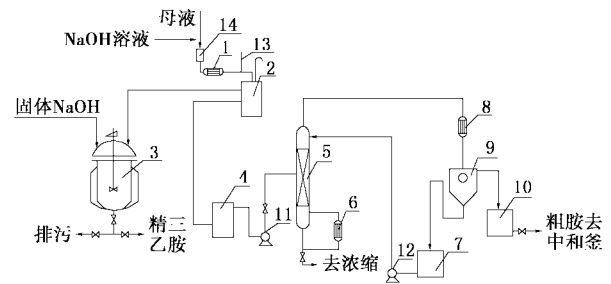
② 采用搪瓷釜作为间歇精馏釜，热阻大，传热速率慢，生产强度低，能耗大，且操作条件及方法较难掌握。

③ 三乙胺为有毒、有害、易挥发物质，母液加碱中和及 pH 值检测均为人工操作，劳动强度较大，操作过程中三乙胺极易挥发，环境污染较严重。

为根除以上工艺缺陷，福建三农集团股份有限公司在 2001 年新增 5 000 t/a 固体草甘膦扩建项目的实施过程中，为适应大规模工业生产的需要，提高设备生产能力，以连续化回收工艺为立足点，加强与国内科研院所的交流与合作，对三乙胺回收工艺流程进行彻底改进。

### 2.1 三乙胺连续回收工艺流程

三乙胺连续回收工艺流程示意图见图 3。



1—混合器；2—重力层析器；3—脱水釜；4—过滤器；5—蒸馏塔；6—再沸器；7—过渡槽；8—冷凝器；9—油水分离器；10—粗胺过渡槽；11、12—泵；13—pH 计；14—冷凝器

图 3 三乙胺连续回收工艺流程示意图

过滤出草甘膦的结晶母液和已知质量分数的 NaOH 溶液按一定流量比（恒定母液流量，NaOH 溶液流量由 pH 计进行反馈调节）连续进入混合器进行中和反应，并放出反应热。三乙胺在母液中的溶解度与温度有关，且易挥发，为控制混合液的温度，出混合器的中和液直接进入换热器，再进入重力层析器分层。上层油相进三乙胺脱水釜，用固体 NaOH 脱水后得合格的精三乙胺去循环套用；下层水相经过滤后进回收精馏塔，利用普通钢的立式热虹吸式再沸器取代了原有的搪瓷蒸馏釜。控制蒸馏塔顶温度在 90℃ 左右，馏出蒸汽经冷凝后进液位自动平衡式油水分离器，下层水相回流，上层油相（三乙胺质量分数约 70%）返回母液中和釜。塔釜出料去母液浓缩工序，浓缩后配制成质量分数为 10% 的草甘膦水剂。

### 2.2 连续回收工艺的特点

(1) 用混合器和冷凝器取代原有的反应中和釜，用重力层析器取代原有的静置分层器，实现了连续中和和分层操作，取代原有的间歇中和和分层操作。为了缩小设备体积，减少溶剂的滞留量，必须改善澄清效果和速度。为此，可在层析器内装填多孔性的固体填料和丝网填料。

(2) 采用混合器代替中和反应釜，在节省设备投资的基础上，省去了搅拌所需的动力消耗，按年产 5 000 t 固体草甘膦生产装置计算，每年可节约电费约 10 万元。三乙胺在母液中的溶解度与温度有关，为降低母液中三乙胺的溶解度，混合液出混合器后进换热器，调节混合液的温度达到最佳效果。

(3) 改进了结晶母液和 NaOH 溶液的加料方式，引进在线 pH 计检测及反馈、调节系统。在恒定结晶母液进料流量的基础上，先根据以往人工操作时

(下转第 52 页)

