



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104190104 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410425855. 9

(22) 申请日 2014. 08. 27

(71) 申请人 江苏凯茂石化科技有限公司
地址 214000 江苏省无锡市滨湖区秀溪路
58 号恒华科技园(江大南门) 50 号楼

(72) 发明人 向家勇 许引 张鸿伟

(74) 专利代理机构 江苏永衡昭辉律师事务所
32250

代理人 王斌

(51) Int. Cl.

B01D 3/14(2006. 01)

C07C 43/30(2006. 01)

C07C 41/58(2006. 01)

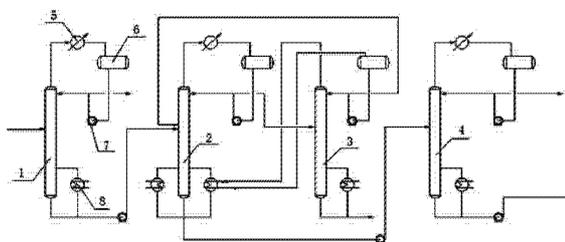
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种甘氨酸法生产草甘膦副产物的甲缩醛精制
制工艺设备及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种甘氨酸法生产草甘膦副产物的甲缩醛精制工艺设备及方法, 该设备包括脱轻塔、脱甲醇塔、加压塔和甲醇回流塔, 所述脱轻塔、脱甲醇塔、加压塔和甲醇回流塔的塔顶均通过管道依次连接有冷凝器和回流罐, 并通过回流泵与塔顶连通形成回流, 同时各塔的底部均设有再沸器; 所述脱轻塔的底部设有出料管并通过出料泵与脱甲醇塔连接; 所述脱甲醇塔的底部也设有出料管并通过出料泵与甲醇回流塔入料口连接, 且塔顶的回流泵出口设有支管, 并与加压塔入料口连接; 所述加压塔和甲醇回流塔的底部均设有产品出口。本发明有效精制回收草甘膦副产物中甲缩醛, 减少废物排放和环境污染, 并提高了生产效益及大大提升了草甘膦副产物附加值, 变废为宝。



1. 一种甘氨酸法生产草甘膦副产物的甲缩醛精制工艺设备,其特征在于:包括脱轻塔、脱甲醇塔、加压塔和甲醇回流塔,所述脱轻塔、脱甲醇塔、加压塔和甲醇回流塔的塔顶均通过管道依次连接有冷凝器和回流罐,并通过回流泵与塔顶连通形成回流,同时各塔的底部均设有再沸器;所述脱轻塔的底部设有出料管并通过出料泵与脱甲醇塔连接;所述脱甲醇塔的底部也设有出料管并通过出料泵与甲醇回流塔入料口连接,且塔顶的回流泵出口设有支管,并与加压塔入料口连接;所述加压塔和甲醇回流塔的底部均设有产品出口。

2. 根据权利要求1所述甘氨酸法生产草甘膦副产物的甲缩醛精制工艺设备,其特征在于:所述加压塔顶部连接的冷凝器为设在脱甲醇塔底部的再沸器。

3. 根据权利要求2所述甘氨酸法生产草甘膦副产物的甲缩醛精制工艺装备,其特征在于:所述脱甲醇塔底部设有两个再沸器,其中以个再沸器为独立再沸器,另一个再沸器热源来自加压塔顶部气体。

4. 一种基于权利要求1~3任一所述工艺设备的甲缩醛精制工艺方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 草甘膦副产物送入脱轻塔后,在脱轻塔内进行精馏,塔顶出口气相经过冷却得到含量为90~99%的二甲醚和一氯甲烷混合物,其中一部分回流至脱轻塔,剩余部分作为副产物产出;其中,脱轻塔的内压力为0.8~1.5MPa,塔顶温度为40~55℃,塔底温度为115~130℃;

(2) 脱轻塔塔底的重组分进入脱甲醇塔后,在脱甲醇塔中进一步精馏分离,塔顶得到由甲缩醛和少量甲醇组成的共沸组成物,而塔底得到主要成分为甲醇的混合物,并送至甲醇回流塔进一步提纯;所述脱甲醇塔的压力为0~0.2MPa,塔顶温度为40~55℃,塔底温度为70~85℃;

(3) 脱甲醇塔顶部的共沸组成物部分回流至脱甲醇塔,剩余部分送入加压塔进行加压精馏,从塔底得到99~99.9%的甲缩醛;所述加压塔中压力为0.8~1.5MPa,塔内温度为120~140℃;

(4) 脱甲醇塔塔底得到混合物送入甲醇回流塔进一步分馏,从塔定得到95~99.5%的甲醇,作为副产物产出;所述甲醇回流塔压力为0~0.2MPa,塔顶温度为65~85℃,塔底温度为100~120℃。

5. 根据权利要求4所述甲缩醛精制工艺方法,其特征在于:所述加压塔塔顶流出气相经过与脱甲醇塔塔底部的再沸器进行换热降温后,部分回流至加压塔,剩余部分送入脱甲醇塔入口。

一种甘氨酸法生产草甘膦副产物的甲缩醛精制工艺设备及方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工生产工艺及设备技术领域,主要涉及甘氨酸法生产草甘膦的副产物中甲缩醛的精制方法。

背景技术

[0002] 草甘膦是一种广谱有机磷除草剂,是一种芽后内吸、传导、灭生非选择性除草剂,具有优良的生物特性,是目前其它品种除草剂无法取代的。目前我国生产草甘膦的主流工艺是甘氨酸法(亚磷酸二烷基酯法),是以甘氨酸为起始原料,与多聚甲醛、亚磷酸二甲酯经加成、缩合、水解而得草甘膦。溶剂甲醇在多聚甲醛解聚过程中,会生成甲缩醛,母液浓缩工艺,回收甲醇的过程中,每吨草甘膦同时可回收约 0.45 吨甲缩醛。甲缩醛作为草甘膦生产副产,其量十分可观,目前,生产厂家将此副产作为一般商品出售。甲缩醛含量在 85% 左右,仅用于油漆作溶剂等为数不多场合,如要用于要求较高的行业,则要有精馏工艺,进一步提高含量。

[0003] 甲缩醛,为无色透明液体,有类似氯仿的气味,沸点低,具有优良的溶解性、与水相溶性好。是国家环保总局推荐使用的新溶剂。具体理化参数如下:分子式 $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ 分子量:76.09,沸点:42.3°C、闪点-17.8°C、密度 $d_{15/15}$ 0.866; $d_{20/20}$ 0.861,自燃点 237°C,熔点-104.8°C,对碱比较稳定,与稀盐酸一起加热时,容易分解成甲醛和甲醇。与醚、丙醇、酮等混溶;能溶解树脂和油类,溶解能力比乙醚、丙酮强;和甲醇的共沸混合物能溶解含氮量高的硝化纤维素;16°C 时在水中溶解 32.3%(WT);水在甲缩醛中溶解 4.3%(WT)。

[0004] 传统的生产甲缩醛的工艺,采用在浓硫酸或者酸性树脂催化剂催化下,甲醇溶液和甲醛溶液在合成塔中进行反应精馏或者间歇反应,由于反应时甲醇为液态,反应生成物甲缩醛与甲醇容易生成共溶剂,共溶剂不易从甲缩醛中分离出来,从而影响产品甲缩醛的品质。未反应的甲醇溶液被直接排放,造成物料的浪费且废水中甲醇含量过高,污染环境。

发明内容

[0005] 发明目的:针对上述存在的问题和缺陷,本发明提供了一种甘氨酸法生产草甘膦副产物的甲缩醛精制工艺设备及方法,有效精制回收草甘膦副产物中甲缩醛,减少废物排放和环境污染,并提高了生产效益。

[0006] 技术方案:为实现上述发明目的,本发明采用以下技术方案:一种甘氨酸法生产草甘膦副产物的甲缩醛精制工艺设备,包括脱轻塔、脱甲醇塔、加压塔和甲醇回流塔,所述脱轻塔、脱甲醇塔、加压塔和甲醇回流塔的塔顶均通过管道依次连接有冷凝器和回流罐,并通过回流泵与塔顶连通形成回流,同时各塔的底部均设有再沸器;所述脱轻塔的底部设有出料管并通过出料泵与脱甲醇塔连接;所述脱甲醇塔的底部也设有出料管并通过出料泵与

甲醇回流塔入料口连接,且塔顶的回流泵出口设有支管,并与加压塔入料口连接;所述加压塔和甲醇回流塔的底部均设有产品出口。

[0007] 所述加压塔顶部连接的冷凝器为设在脱甲醇塔底部的再沸器。

[0008] 本发明另一目的是提供了一种基于上述工艺设备的甲缩醛精制工艺方法,具体包括以下步骤:

(1) 草甘膦副产物送入脱轻塔后,在脱轻塔内进行精馏,塔顶出口气相经过冷却得到含量为 90 ~ 99% 的二甲醚和一氯甲烷混合物,其中一部分回流至脱轻塔,剩余部分作为副产物产出;其中,脱轻塔的内压力为 0.8 ~ 1.5MPa,塔顶温度为 40 ~ 55℃,塔底温度为 115 ~ 130℃;

(2) 脱轻塔塔底的重组分进入脱甲醇塔后,在脱甲醇塔中进一步精馏分离,塔顶得到由甲缩醛和少量甲醇组成的共沸组成物,而塔底得到主要成分为甲醇的混合物,并送至甲醇回流塔进一步提纯;所述脱甲醇塔的压力为 0 ~ 0.2MPa,塔顶温度为 40 ~ 55℃,塔底温度为 70 ~ 85℃;

(3) 脱甲醇塔顶部的共沸组成物部分回流至脱甲醇塔,剩余部分送入加压塔进行加压精馏,从塔底得到 99 ~ 99.9% 的甲缩醛;所述加压塔中压力为 0.8 ~ 1.5MPa,塔内温度为 120 ~ 140℃;

(4) 脱甲醇塔塔底得到混合物送入甲醇回流塔进一步分馏,从塔定得到 95 ~ 99.5% 的甲醇,作为副产物产出;所述甲醇回流塔压力为 0 ~ 0.2MPa,塔顶温度为 65 ~ 85℃,塔底温度为 100 ~ 120℃。

[0009] 进一步改进,所述加压塔塔顶流出气相经过与脱甲醇塔塔底部的再沸器进行换热降温后,部分回流至加压塔,剩余部分送入脱甲醇塔入口。

[0010] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有以下优点:回收提纯甘氨酸法生产草甘膦副产物中的甲缩醛,提高其经济效应;本发明能副产高浓度甲醇,低沸点溶剂一氯甲烷、二甲醚。使用该发明制备的甲缩醛相比较市场采用甲醇、甲醛为原料制备高浓度甲缩醛成本和能耗低。本发明专利采用了差压精馏热耦合,利用加压塔塔顶蒸汽的热量作为脱甲醇塔的再沸器热源,大大节约了热量,对于蒸汽消耗和循环水的消耗均有较大的提升,并且将塔顶冷凝器和再沸器合为一台设备,有效降低了设备成本。

附图说明

[0011] 图 1 为本发明所述甲缩醛精制生产工艺设备的结构示意图。

[0012] 其中,脱轻塔 1、脱甲醇塔 2、加压塔 3、甲醇回流塔 4、冷凝器 5、回流罐 6、回流泵 7、再沸器 8。

具体实施方式

[0013] 下面结合附图和具体实施例,进一步阐明本发明,应理解这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定的范围。

[0014] 如图 1 所示,甘氨酸法生产草甘膦的副产物中主要成分是 80 ~ 95% 的甲缩醛和甲醇,以及少量的二甲醚、一氯甲烷、水和聚甲缩醛,其作为原料 A 通过泵经计量后送入脱轻

塔,在脱轻塔内进行精馏,脱轻塔系统包含常规的脱轻塔、脱轻塔顶冷凝器、脱轻塔回流罐、脱轻塔回流泵、脱轻塔再沸器和脱轻塔底出料泵。

[0015] 脱轻塔中原料经过精馏从塔顶进入脱轻塔回流罐的液体经脱轻塔回流泵一部分回流至塔,另一部分轻组分(主要含二甲醚、一氯甲烷等)直接作为产品产出;脱轻塔底液体(主要含甲缩醛、甲醇和水等)经过脱氢塔底出料泵送至脱甲醇塔单元。

[0016] 脱甲醇塔系统包含常规精馏装置脱甲醇塔,两个脱甲醇再沸器 A/B,脱甲醇塔顶冷凝器、脱甲醇回流罐和脱甲醇塔回流泵。脱甲醇塔顶得到甲醇与甲缩醛的共沸组成,由脱甲醇回流罐经脱甲醇回流泵,一部分回流至塔,一部分进入加压塔;加压塔系统主要包含常规精馏装置加压塔回流罐、加压塔回流泵、加压塔再沸器和加压塔冷凝器作为脱甲醇塔的再沸器,加压塔顶得到 70~85% 左右甲缩醛溶液由加压塔回流罐经加压塔回流泵,一部分回流至塔,一部分进入脱甲醇塔循环利用。加压塔底部为成品高浓度甲缩醛外送,脱甲醇塔底部甲醇及少量的重组分,经脱甲醇塔底泵送入 17 甲醇回收塔。甲醇回收塔单元包含常规精馏装置甲醇回收塔,甲醇回收塔冷凝器,甲醇回收塔回流罐、甲醇回收塔回流泵,甲醇回收塔再沸器、甲醇回收塔底泵,轻组分高浓度甲醇经甲醇回收塔回流泵,一部分回流至塔,一部分作为产品采出,塔底重组分经 22 甲醇回收塔底泵送至外界。

[0017] 上述工艺过程中,控制脱轻塔塔顶压力 0.6 ~ 1.2MPa(g),脱甲醇塔塔顶压力 0 ~ 0.3MPa(g),加压塔塔顶压力 0.8 ~ 1.6MPa(g),甲醇回收塔塔顶压力为 0 ~ 0.3MPa(g)。以上所有的塔均可采用高效填料塔,为了增加加压情况下的塔板效率可以脱轻塔和加压塔采用板式塔。为了能量的有效利用,该装置采用利用加压塔塔顶蒸汽作为甲醇回收塔的热源。

[0018] 本发明主要是提纯甘氨酸法生产草甘膦副产甲缩醛中的甲缩醛,提高其经济效应。本发明能副产高浓度甲醇,低沸点溶剂一氯甲烷、二甲醚。使用该发明制备的甲缩醛相比较市场采用甲醇、甲醛为原料制备高浓度甲缩醛成本和能耗低。本发明专利采用了差压精馏热耦合,利用加压塔塔顶蒸汽的热量作为脱甲醇塔的再沸器热源,大大节约了热量,对于蒸汽消耗和循环水的消耗均有较大的提升,并且将塔顶冷凝器和再沸器合为一台设备,有效降低了设备成本。

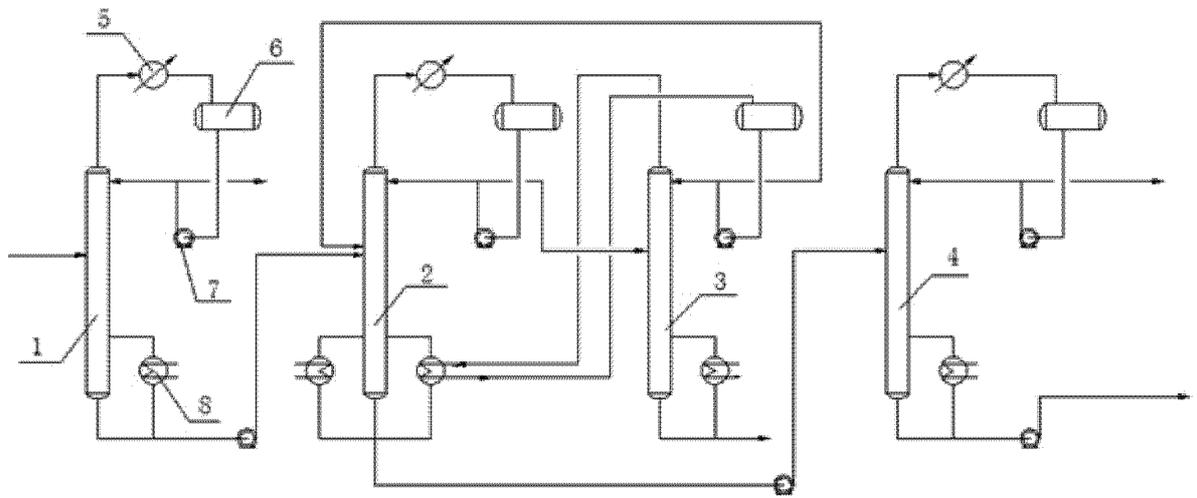


图 1