

回收草铵磷生产过程废溶剂的工艺设计及优化

崔庆帅^{1,2}, 杨广玉^{1,2}, 李 星^{1,2}, 蔡玲玲^{1,2}, 孙露静^{1,2},
汪祖洁^{1,2}, 何佳艺^{1,2}, 林 军^{1,2}

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

(2. 江苏省多肽类及其衍生物医药工程技术研究中心, 江苏 南京 210023)

[摘要] 针对草铵磷生产过程产生的废溶剂, 设计了3种工艺流程用以回收其中的四氢呋喃、甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯、混合三甲苯等有用组分. 分别对3种工艺路线进行实验计算, 以产品的纯度、收率、能耗及设备造价为指标, 考察分析确定最佳的工艺方案, 为废溶剂的资源化再生利用提供可行方案.

[关键词] 草铵磷, 废溶剂, 再生利用

[中图分类号] TQ028.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2015)03-0075-05

Optimized Design for Recycling Waste Solvent Generated by the Process of Producing Glufosinate

Cui Qingshuai^{1,2}, Yang Guangyu^{1,2}, Li Xing^{1,2}, Cai Lingling^{1,2}, Sun Lujing^{1,2},
Wang Zujie^{1,2}, He Jiayi^{1,2}, Lin Jun^{1,2}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Polypeptide Drug and Their Derivatives Engineering Research Center of Jiangsu Province, Nanjing 210023, China)

Abstract: Three kinds of processes are designed to recycle waste solvent which consists of tetrahydrofuran, ethyl methyl phosphite, phosphorous ether and trimethylbenzene generated from the process of producing glufosinate. Taking product purity, yields, energy and equipment cost as indexes, the three kinds of processes routes are experimented and calculated respectively to analyze and obtain an optimum process scheme to provide a feasible solution to recycling this waste solvent into resources.

Key words: glufosinate, waste solvent, recycling

草铵磷是赫斯特公司在20世纪80年代开发的新型除草剂^[1,2], 目前已成为仅次于草甘磷的世界第二大除草剂^[3]. 草铵磷的生产工艺流程中产生大量的包含四氢呋喃、甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯、混合三甲苯等有用组份的混合废溶剂, 基于环保和成本的要求, 必须对于这部分废溶剂采用适当的方法加以回收利用.

草铵磷生产过程中产生的混合废溶剂, 经工厂初步处理后, 其物质组成及基本性质如表1所示.

表1 废溶剂的组成及物性

Table 1 Raw material component and physical property

组分	分子式	沸点/°C	含量/(wt%)
四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	65.7	35.0%
甲基亚磷酸二乙酯	C ₅ H ₁₃ O ₂ P	124.5	15.0%
亚磷酸三乙酯	C ₆ H ₁₅ O ₃ P	131.2	2.0%
三甲苯	C ₉ H ₁₂	164.0~176.1	48.0%

收稿日期: 2015-01-30.

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2013001-04).

通讯联系人: 林军, 教授, 研究方向: 化工分离、资源综合利用. E-mail: linjun@njnu.edu.cn

1 工艺路线设计

目前,国内外有关草铵磷的专利文献报道主要集中在其合成^[4]与应用^[5]方面,未见有采用何种工艺路线回收草铵磷生产过程中产生的混合废溶剂的详细报道.根据课题组之前的相关工作^[6,7],本文提出采用如下3种工艺路线回收废溶剂中的各个有用组分:

- (1)工艺路线A:常压三塔串联连续精馏流程;
- (2)工艺路线B:单侧线出料精馏后接单塔连续精馏;
- (3)工艺路线C:单塔双侧线出料精馏.

针对以上3种工艺路线,采用相同原料(如表1所示),根据模拟计算结合实验的方法,考查不同工艺路线下回收产品的纯度、收率及能耗,对比分析选出其中最佳工艺方案.

1.1 工艺路线A的最佳工艺条件及产品指标

对于工艺路线A:常压三塔串联连续精馏的工艺流程如图1所示.

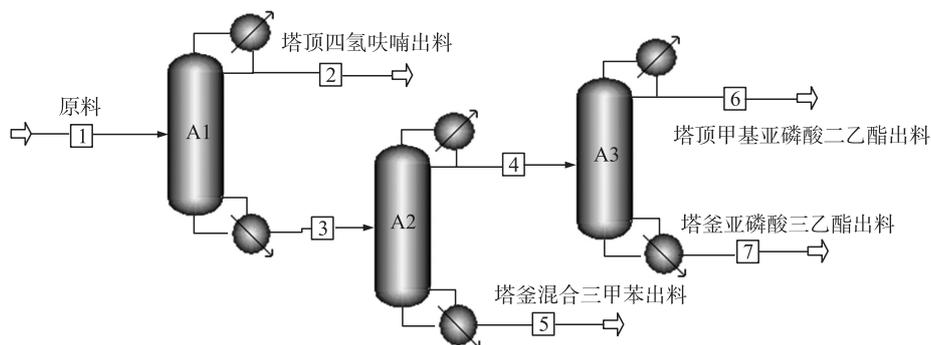


图1 工艺路线A

Fig.1 Process route A

以草铵磷生产过程中产生的废溶剂为原料,将其送入精馏塔A1中,塔顶采出产品四氢呋喃,塔底得到甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯和混合三甲苯的混合液进入精馏塔A2中,A2塔底得到产品混合三甲苯,塔顶采出甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯的混合液进入精馏塔A3中,A3塔顶采出产品甲基亚磷酸二乙酯,塔底得到产品亚磷酸三乙酯.

综合模拟计算^[8]和实验结果,工艺路线A的最佳工艺条件及在最佳工艺条件下所得产品指标如表2所示.

表2 工艺路线A最佳工艺条件及产品指标

Table 2 Optimum process conditions and product index of process route A

	精馏塔 A1	精馏塔 A2	精馏塔 A3
塔板数(块)	8	80	18
进料位置(块)	5	36	9
回流比	1.2	25	2
塔顶产品质量含量(%)	99.5	—	99.8
塔顶产品收率(%)	99.2	—	99.5
塔底产品质量含量(%)	—	97.8	99.0
塔底产品收率(%)	—	96.5	98.8
再沸器能耗(kW)	11.25	30.31	3.03
冷凝器能耗(kW)	-7.67	-28.32	-2.83

1.2 工艺路线B的最佳工艺条件及产品指标

工艺路线B所采用的单侧线出料精馏后接单塔连续精馏的工艺流程如图2所示.

原料先进入到单侧线精馏塔B1中,塔顶采出产品四氢呋喃,塔底得到重组分产品混合三甲苯;同时侧线出料采出甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯的混合液;混合液进入精馏塔B2中,塔顶采出产品甲基

亚磷酸二乙酯,塔底得到产品亚磷酸三乙酯。

综合模拟计算和实验结果,工艺路线B的最佳工艺条件及在最佳工艺条件下所得产品指标如表3所示。

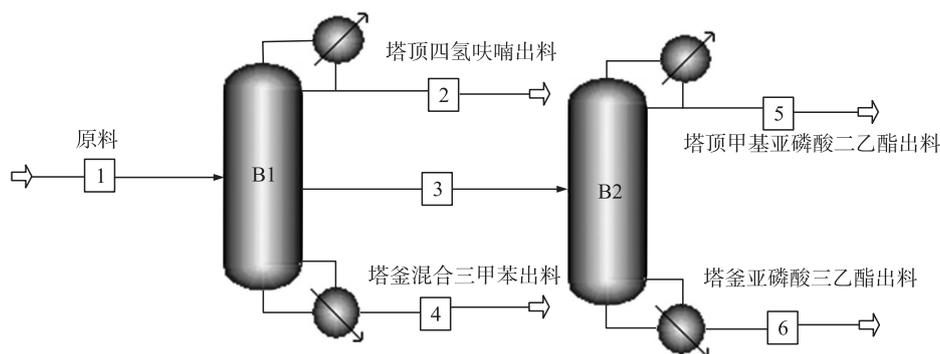


图2 工艺路线B

Fig.2 Process route B

表3 工艺路线B最佳工艺条件及产品指标

Table 3 Optimum process conditions and product index of process route B

	精馏塔 B1	精馏塔 B2
塔板数(块)	70	18
进料位置(块)	35	9
回流比	10	2
侧线出料(块)	6	/
塔顶产品质量含量(%)	99.9	99.8
塔顶产品收率(%)	99.4	99.5
塔底产品质量含量(%)	99.2	99.0
塔底产品收率(%)	98.9	98.8
再沸器能耗(kW)	39.37	3.03
冷凝器能耗(kW)	-35.31	-2.83

1.3 工艺路线C的最佳工艺条件及产品指标

工艺路线C所采用的单塔双侧线出料精馏的工艺流程如图3所示。

原料进入到单塔双侧线出料精馏塔C1中,塔顶采出产品四氢呋喃;通过侧线出料1采出产品甲基亚磷酸二乙酯,侧线出料2采出产品亚磷酸三乙酯,塔底得到重组分产品混合三甲苯。

综合模拟计算和实验结果,工艺路线C的最佳工艺条件及在最佳工艺条件下所得产品指标如表4所示。

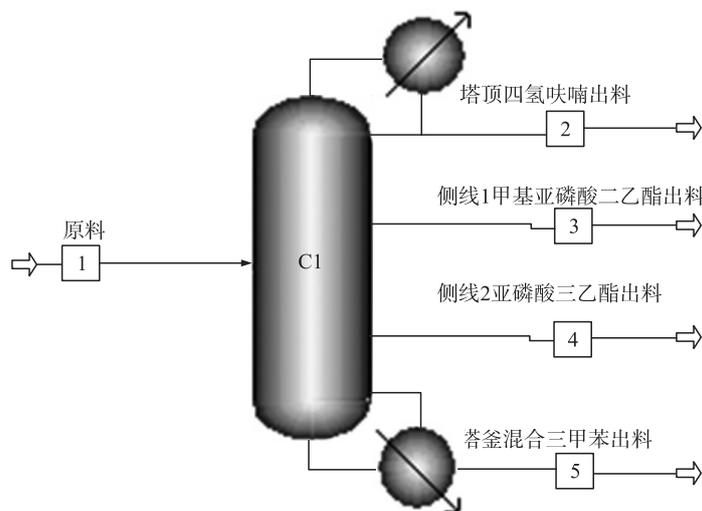


图3 工艺路线C

Fig.3 Process route C

表4 工艺路线C最佳工艺条件及产品指标

Table 4 Optimum process conditions and product index of process route C

精馏塔C1			
塔板数(块)	80	侧线1产品含量(%)	92.1
进料位置(块)	44	侧线1产品收率(%)	90.2
回流比	20	侧线2产品含量(%)	98.7
侧线1位置(块)	10	侧线2产品收率(%)	93.5
侧线2位置(块)	20	塔底产品含量(%)	98.2
塔顶产品含量(%)	99.9	塔底产品收率(%)	97.5
塔顶产品收率(%)	99.7	再沸器能耗(kW)	71.59
		冷凝器能耗(kW)	-67.39

2 3种工艺路线的结果对比与分析

以产品的纯度、收率、能耗及设备造价为指标,对以上3种工艺流程进行对比分析.具体数据如表5所示.

表5 3种工艺流程结果对比分析

Table 5 Contrast and analysis of three kinds of processes

路线	四氢呋喃		甲基亚磷酸二乙酯		亚磷酸三乙酯		混合三甲苯		能耗/kW		总塔板数/块
	含量/(wt%)	收率/%	含量/(wt%)	收率/%	含量/(wt%)	收率/%	含量/(wt%)	收率/%	再沸器	冷凝器	
A	99.5	99.2	99.8	99.5	99.0	98.8	97.8	96.5	44.6	38.8	96
B	99.9	99.4	99.8	99.5	99.0	98.8	99.2	98.9	42.4	38.1	88
C	99.9	99.7	92.1	90.2	98.7	93.5	98.2	97.5	71.6	67.4	80

由表5可知,工艺流程B与工艺流程A相比较,产品四氢呋喃、甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯的含量和收率相差很小,但工艺流程B中混合三甲苯的含量和收率有明显的提高,而且再沸器和冷凝器的能耗均有所降低,同时总塔板数的降低减小了设备造价.工艺流程C与工艺流程B相比,虽然工艺流程C中总塔板数的降低减小了设备造价,但再沸器和冷凝器的能耗均增加很大,同时工艺流程C中采出的产品甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯和混合三甲苯的含量及收率明显低于其他两个流程.综合考虑:对于分离回收草铵磷生产过程废溶剂中的四氢呋喃、甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯、混合三甲苯体系可优选工艺路线B,即单侧线出料精馏后接单塔连续精馏的工艺流程方案.

3 结语

针对回收草铵磷生产过程产生的废溶剂中的四氢呋喃、甲基亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯以及混合三甲苯等有用组分,本文设计了3种工艺流程,采用模拟计算结合实验研究,分析比较了不同工艺流程下的最佳工艺条件及对应产品指标,综合考虑回收产品的纯度、收率、能耗及设备造价,确定单侧线出料精馏后接单塔连续精馏工艺为回收此类废溶剂的合适工艺路线.模拟及实验结果表明,采用该种工艺方案,废溶剂中四氢呋喃的含量和收率分别可达99.9%和99.4%,甲基亚磷酸二乙酯的含量和收率分别可达99.8%和99.5%,亚磷酸三乙酯的含量和收率分别可达99.0%和98.8%,混合三甲苯的含量和收率分别可达99.2%和98.9%.本文工作为这部分废溶剂的资源化再生利用提供了可行方案.

[参考文献](References)

- [1] Maria Gonnella, Osman Ayala, Annalisa Paradiso. Yield and quality of early potato cultivars in relation to the use of glufosinate-ammonium as desiccant[J]. J Sci Food Agric, 2009(89):855-860.

- [2] Khuong T T H, Crété P, Robaglia C. Optimisation of tomato micro-tom regeneration and selection on glufosinate/basta and dependency of gene silencing on transgene copy number[J]. *Plant Cell Reports*, 2013(32):1 441-1 454.
- [3] 杨益军. 全球草铵磷市场及前景预测分析[J]. *农药市场信息*, 2013(18):18-20.
Yang Yijun. The global outlook glufosinate market and forecast analysis[J]. *The Pesticide Market Information*, 2013(18):18-20.(in Chinese)
- [4] 童南时. 新型除草剂草铵磷的合成路线比较及评价[D]. 杭州:浙江工业大学化学工程学院, 2003.
Tong Nanshi. The comparison and evaluation of the routes for syntheses of new herbicide glufosinate[D]. Hangzhou: College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, 2003.(in Chinese)
- [5] More R K, Bulasara V K, Uppaluri R. Optimization of crude distillation system using aspen plus: effect of binary feed selection on grass-root design[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88(2):121-134.
- [6] 林军, 崔庆帅. 一种回收草铵磷生产过程混合废溶剂中有效组分的方法: 中国, CN201410098473.X[P]. 2014-06-25.
Lin Jun, Cui Qingshuai. A method for recovering the useful components from the mixed waste solvent of glufosinate production process: China, CN201410098473. X[P]. 2014-06-25.
- [7] 沈燕波, 徐伟, 崔庆帅, 等. 连续减压精馏分离晶体硅切割废液中多元醇组分的研究[J]. *南京师范大学学报: 工程技术版*, 2014, 14(2):74-78.
Shen Yanbo, Xu Wei, Cui Qingshuai et al. Research on the separation of polyalcohol component from the crystalline silicon cutting waste liquid by continuous vacuum distillation[J]. *Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition*, 2014, 14(2):74-78.(in Chinese)
- [8] 谢扬, 沈庆扬. ASPEN PLUS 化工模拟系统在精馏过程中的应用[J]. *化工生产与技术*, 1999(3):17-22.
Xie Yang, Sheng Qingyang. Application of distillation module ASPEN Plus in distillation system[J]. *Chemical Production and Technology*, 1999(3):17-22.(in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]