

· 开发与应用 ·

清洁生产合成福美双工业性实验研究

马锦明, 李凯, 马颖, 鲁伶兰, 李珊珊

(天津市农药研究所, 天津 300000)

摘要: 本文介绍了一种用氧气代替氯气制备福美双的新方法, 该工艺路线替代了有毒、有害原料, 实现了清洁化生产技术。

关键词: 福美双; TMTD; 氧气; 清洁生产

doi: 10.3969/j.issn.1008-1267.2012.05.010

中图分类号: TQ453.3*6

文献标志码: A

文章编号: 1008-1267(2012)05-0031-02

福美双是一种广谱、低毒、保护性有机硫杀菌剂, 同时还是橡胶硫化促进剂。20 世纪 60 年代初天津市农药研究所开始生产并推广使用福美双, 现已成为我国杀菌剂主要品种之一, 单剂和混配制剂广泛大量地使用。作为橡胶硫化促进剂不论是单独使用, 还是复配使用, 都是国内外橡胶行业大宗添加剂之一。

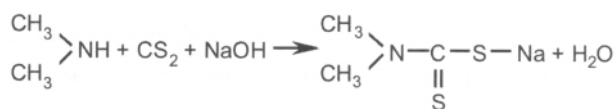
因常规的氯氧合成方法使用氯气作为氧化剂会产生大量的废液、废气, 对环境污染很大。所以 2008 年产业技术成果转化支出项目制定 (一) 关键技术为福美双合成过程中替代有毒、有害原料的清洁生产技术。我单位是授予市级企业技术中心单位, 具有多年从事生产福美系列杀菌剂的经验。技术人员经几十次的工艺实验, 从设备选型、工艺的确定、技术配方的筛选, 突破了诸多的技术难关, 从中掌握了一手资料, 为技术成果的产业化项目做了充足的准备工作。研制的合成工艺路线简单, 合理, 全部为常温低压反应, 无特殊要求, 所有原材料国内均能采购, 易于工业化, 具有较高的技术含量。(二) 主要研制内容为: 1、工业化福美双合成釜的选型和搅拌形式选择; 2、工业化生产氧气的加入量及加入速度和加入方式; 3、工业化生产溶剂的选择及

回收套用次数; 4、工业化生产福美双合成中各种物料的物质比; 5、进一步优化合成福美双的各步工艺操作条件, 包括筛选更高效的催化剂, 提高合成收率及产品质量, 降低生产成本; 6、在 200t/a 基础上, 建立年产 1000t 福美双的现代化的、自动控制的、连续化生产装置。并根据国家农药产业结构调整政策和市场需求, 逐渐扩大规模使之成为国内乃至世界生产技术最先进、规模最大、质量最好的名牌产品。

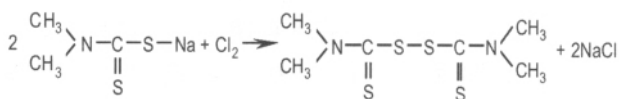
1 新老合成工艺路线及对比

1.1 老工艺氯氧法生产福美双原理及工艺

1.1.1 福美钠的合成



1.1.2 福美双的合成



收稿日期: 2012-05-08

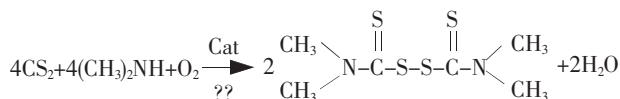
絮凝过程的影响因素众多而且复杂多变, 本试验采取模拟真实操作在专用设备条件上进行测试, 试验结果可客观反映絮凝过程中错综复杂的关系, 同时得到污水絮凝沉降过程中的运行工艺数据, 进而得到絮凝沉淀过程中的加药量配比及其他相关变量的研究。

参考文献:

- [1] 马月珠. 生态安全型絮凝剂的制备方法及其性能研究[D]. 天津, 南开大学, 2008.
- [2] 万顺, 谭惠民. 羧甲基纤维素阳离子化衍生物的研究现状[J]. 纤维素科学与技术, 2002, 10(4): 53-59.
- [3] 刘志远, 李昱辰, 王鹤立, 居玉坤. 复合絮凝剂的研究进展及应用[J]. 工业水处理, 2011, 31(5): 5-8.

1.2 新工艺氧气一步法生产福美双原理及工艺

1.2.1 反应原理



1.2.2 生产工艺

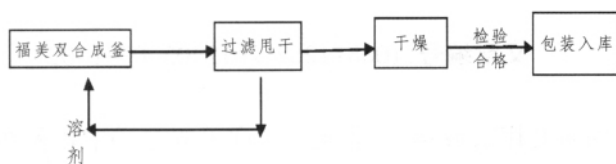


图 1

1.3 新工艺福美双工业化连续试生产

1.3.1 选用设备

4000L 不锈钢压力反应釜,物质的量比: $m(\text{二硫化碳}) : m(\text{二甲胺}) : m(\text{氧气}) = 1:1.01 : 0.29$;福美双相对分子质量 240.41。

1.3.2 工艺过程

根据工艺要求,我们选用了 4000L 下搅拌压力反应釜,反应釜配置了加热系统、温度计、压力计。首先向釜内加入溶剂乙醇,再加入二甲胺和催化剂,使其溶解于溶剂中,然后向釜中加入二硫化碳,打开搅拌,加热到 40℃,在搅拌下向釜中通入氧气,氧气在反应中不断被吸收。釜内温度保持在 40~45℃,反应压力保持在 0.5MPa 左右。反应 4h 后,氧气不再被吸收时,反应完成。得白色固体产品。经过滤、干燥,分析化验,即得合格产品。滤液可循环套用。经过试验,反应 5 次后,溶剂可经蒸馏一次,继续使用。福美双理论得量 519.9kg。

1.3.3 福美双工业化试验连续 10 批稳定数据 (见表 1,2)

表 1 单批投料量

原料名称	纯度 /%	重量 /kg	Kmol	相对分子质量	备注
二硫化碳	98	336	4.33	76.13	
二甲胺	99	199	4.37	45.08	
氧气	99.9	40	1.25	32	
乙醇	95	2000	41.3	46	溶剂
催化剂	98	1.35			

表 2 继续 10 批稳定数据

批号	得量 /kg	含量 /%	收率 /%
1	513.3	98.61	97.35
2	512.8	98.47	97.12
3	514.7	98.83	97.84
4	517.1	98.65	98.12
5	515.3	98.77	97.89
6	512.4	98.76	97.33
7	512.9	98.82	97.48
8	512.7	98.90	97.52
9	515.1	98.69	97.78
10	513.1	98.58	97.29
平均	513.9	98.71	97.57

2 结论

2.1 本项目主要技术创新点为:1、经过试验,多次筛选,福美双合成选用醋酸锰作催化剂,使产品收率、含量有明显的提高;2、通过试验,我们设计了下搅拌形式的反应釜,使合成的安全性有了保证,使合成反应更加稳定;3、福美双溶剂回收套用,经过试验,可以连续反应五次,重蒸一次,继续套用,对反应没有影响;4、通过多次试验,确定了福美双最佳的投料物质的量比:

$m(\text{福美双}) : m(\text{二硫化碳}) : m(\text{二甲胺}) : m(\text{氧气}) = 1:1.01:0.29$

产品生产用新原料替代危险化工原料的使用、节能减排等关键技术节省资源、降低成本,改善劳动条件,降低三废排放,清洁生产。项目技术达到的国内领先水平、与同期国际水平接近或相当。该项目研制开发的产品低毒高效、环保、安全,符合国家的产业政策。生产过程节能减排,符合当前国家的能源和环保政策。

2.2 目前全国福美双年产量在 50 万 t 左右,每年消耗危化品氯气 10 万 t,消耗高腐蚀性液碱 55 万 t。每年排放的含硫和氨氮废水就高达 750 万 t。氨氮废水目前还没有有效的处理办法。

氧气一步氧化工艺,由于反应周期的缩短、后处理的减少及溶剂的循环套用,达到污染减排,克服了生产过程中对环境的污染和操作人员的毒害。推广该项技术工艺对行业技术水平的提升具有示范作用和重大的社会、环境效益。

2.3 我公司按照试生产阶段规模计算,年降低成本 37.8 万元。平均每吨降低成本 1890 元,新工艺生产的福美双产品价格具有较强的竞争力。

如果全国生产福美双的企业都采用我们的工艺路线生产,每年会节约原料成本,节省废水初级处理费用可达数亿元。经济效益社会效益显著。