РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG (11) 63696 B1

7(51) C 07 F 9/38



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 102240
(22) Заявено на 10.02.98
(24) Начало на действие
на патента от: 27.06.1996

Приоритетни данни

(31) 9515265 (32) 25.07.95 (33) GB

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 12 на 30.12.1998
(45) Отпечатано на 30.09.2002
(46) Публикувано в бюлетин № 9
на 30.09.2002
(56) Информационни източници:
US 3969398; US 3799758
US 3927080; US 4237065
US 4065491; EP 0323821

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентопритежател(и):
ZENECA LIMITED, LONDON (GB)

(72) Изобретател(и):
Ian Hodgkinson, Huddersfield (GB)

(74) Представител по индустриална
собственост:
Румяна Стефанова Слабова, 1124 София,
ул. "Леонардо да Винчи" 3

(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/GB96/01548, 27.06.96

(87) № и дата на PCT публикация:
WO97/05149, 13.02.97

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА N-ФОСФОНОМЕТИЛГЛИЦИН

(57) Методът се прилага за отстраняване на N-фосфонометилглицин (глифозат) или негова сол, или йонизирана форма, налични във водна смес, която е отпадък от глифозатен производствен процес. По него към сместа се прибавят йони, способни да образуват неразтворима или частично разтворима комплексна глифозатна сол, която се отстранява от нея. Особено подходящи са железните (III) йони. В предпочитан вариант глифозатът се регенерира от комплексната глифозатна сол.

11 претенции

BG 63696 B1

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА N-ФОСФОНОМЕТИЛГЛИЦИН

Област на техника

Изобретението се отнася до метод за получаване на N-фосфонометилглицин (глифозат), широкоспектърен хербицид, който се използва по целия свят. По-специално изобретението се отнася до средства за намаляване на количеството глифозат, което се изхвърля с отпадъчната вода в производствените процеси.

Предшестващо състояние на техниката

Има няколко добре известни начина, по които може успешно да се получи глифозат, например по методите, описани в US 3 969 398, US 3 799 758, US 3 927 080, US 4 237 065 и US 4 065 491, но всички имат един общ проблем - известна загуба на продукт. Практически присъствието на глифозат в отпадъчните води може да представлява проблем за околната среда поради хербицидните му свойства.

Загубата на продукт не е желана от производителя, който желае производството на глифозат да се извършва възможно най-икономично, и поради това се търси начин възможно най-малко продукт да се изхвърля от инсталацията с отпадъчни води.

EP-A-0323821 се занимава с проблема за обработване на отпадъчните води глифозатното производство и предлага разрешение, като поставя в контакт отпадъчните потоци с преходен метален катализатор в смес или в разтвор. Сместа или разтворът трябва да контактуват със съдържащ молекулен кислород газ и реакционната маса се загрява до достатъчна температура, за да се инициират и поддържат реакциите на оксидиране на фосфонометилглициновите производни. Този метод има недостатък, че е скъпоструващ, тъй като разходите за катализатор, контактуването със съдържащ молекулен кислород газ и нагряването оскъпяват процеса. В допълнение реакцията трябва да се провежда при повишено налягане, което също увеличава разходите.

Техническа същност на изобретението

Изобретението се отнася до ефективен и от гледна точка на разходите икономичен метод за отстраняване на наличен глифозат или негова сол или производно от смес, отпадаща от производствен процес за получаване на глифозат.

Съгласно първи аспект на настоящото изобретение е разработен метод за отстраняване на N-(фосфонометилглицин) (глифозат) или негова сол, или йонизирана форма, налични във водна смес, при който водната смес е отпадъчна от глифозатен производствен процес, който се състои в нагласяване на pH на сместа на 1 до 4 и прибавяне към сместа на йони, способни да образуват неразтворима или частично разтворима комплексна глифозатна сол, и отстраняване на комплексната сол от сместа.

Примери на водоразтворими соли на глифозат са натриевата (например мононатриева или динатриева сол), калиева, амониева, триметилсуфонова и изопропиламониева сол. Йонни форми на глифозат включват протонизираната форма или цвитерйон (амфотерен йон).

Когато йоните се прибавят към водна смес, съдържаща глифозат, е установено, че изглежда, че се образува комплексна сол. Комплексната сол е неразтворима във вода и се утаява от разтвора. Прибавените към сместа йони могат да бъдат железни (III), калциеви, магнезиеви или алуминиеви йони. Предпочитат се обаче железни (III) йони, тъй като те образуват най-малко разтворими комплексни соли, поради което те най-лесно се отстраняват.

Образуването и/или разтворимостта на комплексната сол може да зависи от pH и обикновено може да изисква кисели или неутрални условия. В случая на желязо (III), pH на съдържащата глифозат смес може да се нагласи на pH 6 или по-ниско преди прибавянето на желязната (III) сол. Предпочита се pH да е от 1 до 4, например около pH 3.

Йоните, които се прибавят към глифозат съдържащата смес, с предпочитание се прибавят под формата на разтворима във вода сол. Тъй като, както бе посочено по-горе, образуването на комплексна сол изглежда, че зависи от pH, солта трябва да бъде разтворима в кисели разтвори, например при pH 5 или по-ниско. В случая на желязо (III), разтворимата сол може да бъде например сулфат, хлорид или хидроксид.

Образуването на комплексни соли на глифозат с метални йони е отбелязано, например от Hensley et al., (Weed Research 18, 293 - 297 (1978)) и комплексни соли на глифозат с желязо (III) са разгледани от McBride et al., Soil Sci. Soc. Am. J. 53, 1668 - 1673. Ефектът не е отчетен като поле-

зен за използването му за индустриални цели. Структурата на комплексните соли не е цялостно изяснена, но при желязо (III) образуваната комплексна сол изглежда, че съдържа 1:1 съотношение на глифозат към желязо (III), която е неразтворима във вода и която изглежда, че се утаява от разтвора почти количествено при температура на околната среда.

Веднъж образувана, глифозат съдържащата утайка може да се отстрани по всеки подходящ метод, като най-простите и най-ефективни методи са филтриране и центрофугиране. За да се подпомогне процеса на разделяне, предимство може да представлява използването в този етап на флокулиращо повърхностно активно вещество. Подходящи флокулиращи повърхностно активни вещества са добре известни и са леснодостъпни за специалистите от областта.

Методът съгласно изобретението позволява наличният в отпадъчната смес от производствения процес глифозат да се отстрани и да има изключително благоприятен за околната среда ефект, тъй като предотвратява освобождаването на глифозат с отделящите се отпадъци.

От гледна точка на производителя се предпочита глифозатът да се регенерира от утайката и авторите на настоящото изобретение са разработили метод за постигне на тази цел.

След отделянето на утайката от комплексна глифозатна сол, тя може да се използва за получаването на алкална водна суспензия. Повишаването на pH предизвиква разлагането на комплексната глифозатна сол, за да се получи разтворима глифозатна сол и когато се използва желязо (III) като противойон, утаяване на железен (III), хидроксид или хидратиран железен (III) оксид. Методът дава особени предимства, тъй като не само позволява възстановяването на глифозата във форма, която може да се обедини с глифозата, получаван при производствения процес, но също така осигурява регенерирането на желязото (III), което първоначално е използвано за утаяване на глифозата, във форма, която може да се превърне в разтворима желязна (III) сол и отново да се използва в процеса за обработване на отпадъчните води съгласно изобретението.

Най-общо, pH на суспензията ще е по-високо от 8, най-често се използва по-високо от примерно 12 или още по-високо. Обикновено суспензията ще има pH от около 12.2 до 12.8, често около 12.4.

Повишаването на pH на сместа предизвиква образуването на железен (III) хидроксид или хидриран фериоксид, който след това може да се отстрани от сместа по всеки подходящ метод.

Суспензията може да се образува в два етапа: първоначално може да се прибави вода към утайката и да се разбърка, за да се образува суспензия и след това към сместа може да се прибави основа.

В алтернативно изпълнение, съдържащата глифозат комплексна сол може да се прибави директно към алкален разтвор. Често това е предимство, тъй като се получава по-концентриран глифозатен разтвор.

При всеки от начините суспензията се образува при температура на околната среда.

Всякаква основа може да се използва за повишаване на pH на разтвора, но основи, в резултат на които се образува разтворима във вода глифозатна сол, са особено подходящи, тъй като при това се улеснява много отделянето на ферихидроксида от глифозата. Примери на особено подходящи основи са натриев и калиев хидроксид. За да се поддържа количеството на разтвора до минимум, се предпочита основата да е относително концентрирана. Удобно е основата да е в търговски достъпна форма, например 50% т/т натриев хидроксид.

Фери (III) хидроксидът може да се отстрани от сместа чрез различни известни методи, но особено подходящо е центрофугирането.

След като железният (III) хидроксид е отстранен от средата, воднят разтвор на глифозатната сол може да се обедини с продукта от главната част на производствения процес.

Методът от настоящото изобретение може да се провежда или като периодичен (прекъснат) или като непрекъснат процес.

Примери за изпълнение на изобретението

Изобретението се илюстрира със следните неограничаващи го примери.

Пример 1. Образуване на комплексна сол на глифозат чрез прибавяне на ферисулфат към съдържащ глифозат разтвор.

Воден разтвор (300 ml), съдържащ 1% т/т фосфонометилглицин и 20% т/т натриев хлорид, с общо съдържание на органичен въглерод определено на 1310 mg/l, се обработва със 7.2 g 50% т/т разтвор на ферисулфат, като при това pH се поддържа между 0.9 и 1,1, при използването на разтвор на натриев хидроксид. След като утайката се

отстрани чрез филтриране, общото съдържание на органичен въглерод в течността е намерено, че е 60 mg/l.

Пример 2. Образуване на комплексна сол на глифозат чрез прибавяне на ферихлорид към съдържащ глифозат разтвор.

Воден разтвор, както е описан в пример 1 по-горе, (300 ml) се обработва със 7.7 g 50% т/т воден разтвор на ферихлорид хексахидрат, като pH на суспензията се поддържа 1.0 с използване на разтвор на натриев хидроксид. След отстраняването на утайката чрез филтриране, общото съдържание на органичен въглерод на филтратите е определено, че е 70 mg/l.

Пример 3. Регенериране на глифозат.

Типична отпадъчна вода, съдържаща N-фосфонометилглицин (119.7 g при 1.35% т.т) се обработва с воден разтвор на ферисулфат (9.0 g при 45% т/т), при което се поддържа pH 4.0 чрез прибавяне на 47% разтвор на натриев хидроксид. Получената утайка се отфилтрува и отново се суспендира с разтвор на натриев хидроксид (38.4 g при 23.5% т/т) в продължение на 1 h при pH 12.7. Чрез отстраняване на желатинообразния хидриран фериоксид (ферихидроксид) чрез филтриране, се получава бледожълт разтвор, който чрез високоефективна течна хроматография е намерено, че съдържа 71.8% от фосфонометилглицина, наличен в първоначалната проба.

Пример 4. Рециркулиране на ферийоните

Хидратираният фериоксид от пример 3 се прибавя към друга порция от 120 g отпадъчна вода от производствения процес при pH 1.3, заедно с пресен разтвор на ферисулфат (1.8 g при 45%) и се използва за утаяването на фосфонометилглицина от разтвора.

Така методът от настоящото изобретение има предимството, че осигурява висока степен на регенериране на глифозата от разтвор, съдържащ разтворима глифозатна сол и по-специално, когато е използвана желязна (III) сол за утаяването на глифозата, има възможност за висока степен на регенериране на желязото (III), което след това може да се рециркулира и отново да се използва за регенериране на повече глифозат. Методът от изобретението поради това осигурява икономичен начин за отстраняване на глифозат, наличен в отпадъчните води, който за разлика от методите от нивото на техниката, не включва използването на скъпоструващи реактиви или сложни условия на реакция като повишени температури и налягане.

Патентни претенции

1. Метод за отстраняване на N-(фосфонометилглицин) (глифозат) или негова сол или йонизирана форма, налични във водна смес, при който водната смес е отпадъчна от глифозатен производствен процес, характеризиращ се с това, че методът се състои в нагласяване на pH на сместа на 1 до 4 и прибавяне към сместа на йони, способни да образуват неразтворима или частично разтворима комплексна глифозатна сол, и отстраняване на комплексната сол от сместа.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че йоните са калциеви, магнезиеви, алуминиеви или железни (III) йони.

3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че йоните са железни (III) йони.

4. Метод съгласно претенция 3, характеризиращ се с това, че pH на сместа е нагласена на около pH 3.

5. Метод съгласно всяка от претенциите от 1 до 4, характеризиращ се с това, че прибавените йони са под формата на сол, която е разтворима във водния разтвор при pH на съдържащата глифозат смес.

6. Метод съгласно претенция 5, характеризиращ се с това, че йонът е желязо (III) и разтворимата сол е сулфат, хлорид или хидроксид.

7. Метод съгласно претенция 1 или 2, характеризиращ се с това, че утайката се отстранява чрез филтруване или центрофугиране.

8. Метод съгласно всяка от претенциите от 2 до 7, характеризиращ се с това, че йоните, способни да образуват неразтворима или частично разтворима комплексна глифозатна сол, са железни (III) йони, допълнително включващ регенериране на глифозата от утайката от комплексна сол чрез процес, включващ образуването на водна суспензия от утайката с pH по-високо от 8 и отстраняване на получения ферихидроксид или хидриран фериоксид от суспензията до получаване на съдържащ глифозат воден разтвор.

9. Метод съгласно претенция 8, характеризиращ се с това, че pH на суспензията е повисоко от около 12.

10. Метод съгласно претенция 8 или 9, характеризиращ се с това ,че суспензията се образува чрез прибавяне на вода към утайката и след това прибавяне на основа или чрез прибавяне на утайката към воден разтвор на основа.

11. Метод съгласно претенция 10, характеризиращ се с това, че основата е алкалнометален хидроксид.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: С.Йорданова

Редактор: Р.Георгиева

Пор. № 41557

Тираж: 40 MB