(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104591966 A
(43)申请公布日 2015.05.06

(21)申请号 201410823577.2

(22)申请日 2014.12.26

(71)申请人 江苏中旗作物保护股份有限公司
地址 210047 江苏省南京市南京化学工业园区长丰河路309号

(72)发明人 王凤云 侯远昌 吕宗鹏 王正旭 冯美丽 吴耀军

(74)专利代理机构 南京众联专利代理有限公司 32206
代理人 顾进

(51)Int.Cl.
C07C 31/08(2006.01)
C07C 29/80(2006.01)
C07C 53/10(2006.01)
C07C 51/41(2006.01)
C07C 51/44(2006.01)
C01D 3/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法

(57)摘要

本发明公开了一种除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液是生产5-环丙基-4-[2-甲硫基-4-(三氟甲基)苯甲酰基]异恶唑所得到的废液；首先将废液经过减压蒸馏得到固体无机盐和一级废液；接着将一级废液用无机碱调节pH后得到二级废液，最后将二级废液经过常压精馏得到乙醇和三级废液，将三级废液进行减压蒸馏操作，蒸馏过程中三级废液中析出乙酸钠，过滤得到乙酸钠；本发明不仅对除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液完成了废液的有效处理，还从废液中回收了氯化钠、乙醇和乙酸成分，节约了资源，处理完成后的各个组分均符合国家政策要求，实现了资源的再利用，降低了产品成本。

CN 104591966 A

1. 一种除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，其特征在于，所述的回收方法如下：所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液为中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-（三氟甲基）苯甲酰基］异恶唑的生产废液；其详细的回收方法如下：

1）将除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液中搅拌滴加无机酸调节 pH 至 3 ～ 4，保持反应温度 30 ～ 50℃，经过减压蒸馏浓缩得到固体无机盐和一级废液；

2）将步骤（1）中的一级废液用无机碱调节 pH 至 8 ～ 10 后得到二级废液，将二级废液经过常压精馏得到乙醇和三级废液；

3）将步骤（2）中的三级废液经过减压蒸馏除去废液中的大部分水，蒸馏过程中有乙酸钠从废液中析出，过滤得到乙酸钠。

2. 如权利要求 1 所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，其特征在于，所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液是以 1-(4- 三氟甲基 -2- 甲磺基苯基)-3- 环丙基 -2- 乙氧基亚甲基丙烷 -1,3- 二酮、盐酸羟胺和醋酸钠为原料生产中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-（三氟甲基）苯甲酰基］异恶唑所得到的废液，所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液中，氯化钠，乙醇和乙酸的质量分数分别为 16% ～ 18%、5.5% ～ 8% 和 11% ～ 14%。

3. 如权利要求 1 所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，其特征在于，所述的步骤（1）和（3）中的减压蒸馏浓缩为多效蒸发。

4. 如权利要求 3 所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，其特征在于，所述的步骤（3）中，减压蒸馏的压力为 -0.090 ～ -0.098MPa，减压蒸馏从 60℃开始，95℃时结束。

5. 如权利要求 1 所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，其特征在于，所述的步骤（2）中的无机碱为氢氧化钠、碳酸钠或者碳酸氢钠中的一种，所述的步骤（2）中采用的是无机碱固体或者无机碱的水溶液。

6. 如权利要求 1 或 2 或 4 或 5 所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，其特征在于，所述的步骤（2）的常压精馏操作中使用的是塔板数为 20 ～ 30 的精馏塔，得到乙醇的纯度为 90 ～ 95%，用于 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-（三氟甲基）苯甲酰基］异恶唑的结晶溶剂。

7. 如权利要求 1 或 2 或 4 或 5 所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，其特征在于，所述的步骤（1）得到的固体无机盐为纯度大于 95% 的无机盐氯化钠，将其在≤ 1000℃的温度下与含氧气体接触，碳化得高纯度无机盐。

8. 如权利要求 1 或 2 或 4 或 5 所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，其特征在于，所述的乙酸钠为 50% 溶液或固体；用于合成 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-（三氟甲基）苯甲酰基］异恶唑。

除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法

技术领域

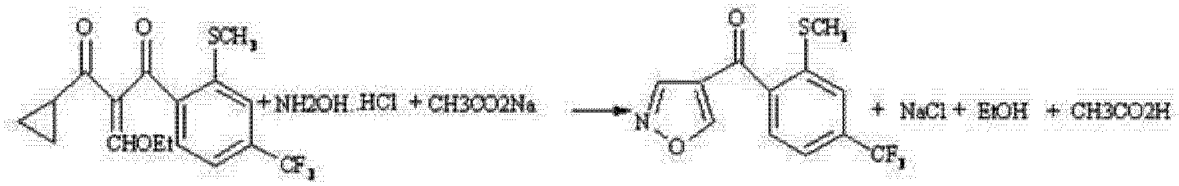
[0001] 本发明涉及农用除草剂生产工艺中的辅助回收领域，尤其涉及除草剂异恶唑草酮中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑的生产废液中氯化钠、乙酸和乙醇的回收方法。

背景技术

[0002] 异恶唑草酮 (isoxaflutole) 是由罗纳 - 普朗克公司 (现属拜耳公司)1992 年发现的异恶唑类除草剂，具有良好的内吸活性。异恶唑草酮可以通过植物的根部和叶面吸收后传导到整个植株，并能够在植物体内迅速转化为具有生物活性的 DKN。同时拜耳公司开发了异恶唑草酮与苯草醚、莠去津、乙草胺、氟噻草胺等混剂。为了进一步拓展市场，2006 年拜耳公司与杜邦公司合作，开发了加有安全剂的复配制剂，用于美国玉米田市场。异恶唑草酮上市以后，市场拓展较快，2010 年销售额达到了 1 亿美元。

[0003] 中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑是合成异恶唑草酮的重要的中间体。其在生产中的合成如下 ：

在 3000L 反应釜中依次加入计量的水和盐酸羟胺，搅拌下加入计量的乙酸钠，在一定温度下，滴加计量的 1-(4- 三氟甲基 -2- 甲磺基苯基)-3- 环丙基 -2- 乙氧基亚甲基丙烷 -1,3- 二酮二氯乙烷混合溶液，滴完后将此混合物在室温下搅拌过夜。静置分层，水层用少量二氯乙烷萃取，得到含中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑二氯乙烷溶液。分层得到含氯化钠，乙醇和乙酸钠的废液 ；反应方程式如下。



[0004] 目前市面上常用除草剂异恶唑草酮中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑的生产废液的回收方法的废水回收方法还处于研究阶段，未能得到较好的系统的回收方法，进而导致了在实际操作过程中，废水的回收和操作方法多样，最终产生的回收成本各不相同 ；在回收完成后的氯化钠、乙醇和乙酸钠的纯度也各不相同，很难再次投入到实际生产过程中 ；需要进一步的提纯工作，大大提高了废水的回收成本，不符合企业经济发展的需要，实施起来非常困难。

发明内容

[0005] 针对上述存在的问题，本发明目的在于提供一种除草剂异恶唑草酮中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑的生产废液中氯化钠、乙酸和乙醇的回收方法。

[0006] 为了达到上述目的，本发明采用的技术方案如下 ：一种除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法，所述的回收方法如下 ：所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废

液为中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑的生产废液 ;其详细的回收方法如下 :

1)将除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液中搅拌滴加无机酸调节 pH 至 3 ～ 4,保持反应温度 20 ～ 40℃,经过减压蒸馏浓缩得到固体无机盐和一级废液 ;

2)将步骤(1)中的一级废液用无机碱调节 pH 至 8 ～ 10 后得到二级废液,将二级废液经过常压精馏得到乙醇和三级废液 ;

3)将步骤(2)中的三级废液经过减压蒸馏除去废液中的大部分水,蒸馏过程中有乙酸钠从废液中析出,过滤得到乙酸钠。

[0007] 通过本发明通过上述步骤及流程,分别回收得到无机盐、乙醇和乙酸钠,废液回收得到的无机盐,乙醇和乙酸钠综合利用。其中氯化钠可以直接作为工业盐使用。乙醇可以直接作为回收溶剂使用。乙醇钠可以直接用于作为原料用于该产品的生产中。因而该方法将生产的废液综合回收利用,减少了三废和成本。

[0008] 本发明所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液是以 1-(4- 三氟甲基 -2- 甲磺基苯基)-3- 环丙基 -2- 乙氧基亚甲基丙烷 -1,3- 二酮、盐酸羟胺和醋酸钠为原料生产中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑所得到的废液,所述的除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液中,氯化钠,乙醇和乙酸的质量分数分别为 16% ～ 18%、5.5% ～ 8% 和 11% ～ 14%。

[0009] 本发明所述的步骤(1)和(3)中的减压蒸馏浓缩为多效蒸发。本发明采用多效蒸发蒸馏,减少加热蒸汽的消耗,可采用多效蒸发。将加热蒸汽通入一蒸发器,则溶液受热而沸腾,而产生的二次蒸汽其压力与温度较原加热蒸汽(即生蒸汽)为低,但此二次蒸汽仍可设法加以利用。在多效蒸发中,则可将二次蒸汽当作加热蒸汽,引入另一个蒸发器,只要后者蒸发室压力和溶液沸点均较原来蒸发器中的为低,则引入的二次蒸汽即能起加热热源的作用。同理,第二个蒸发器新产生的新的二次蒸汽又可作为第三蒸发器的加热蒸汽。这样,每一个蒸发器即称为一效,将多个蒸发器连接起来一同操作,即组成一个多效蒸发系统。加入生蒸汽的蒸发器称为第一效,利用第一效二次蒸汽加热的称为第二效,依此类推。产生循环利用,于多次重复利用了热能,显著地降低了热能耗用量,这样大大降低了成本,也增加了效率。

[0010] 本发明所述的步骤(3)中,减压蒸馏的压力为 -0.090 ～ -0.098MPa,减压蒸馏从 60℃开始,95℃时结束。步骤 (3) 中的减压蒸馏主要是为了除去乙酸钠溶液中的水分,因此当温度达到 60℃时,水分开始蒸发,当温度达到 95° 时,大部分水分已经蒸发,析出了大部分的乙酸钠固体,方便收集和回收。

[0011] 本发明所述的步骤(2)中的无机碱为氢氧化钠、碳酸钠或者碳酸氢钠中的一种,所述的步骤(2)中采用的是无机碱固体或者无机碱的水溶液。

[0012] 本发明所述的步骤(2)的常压精馏操作中使用的是塔板数为 20 ～ 30 的精馏塔,得到乙醇的纯度为 90 ～ 95%,用于 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑的结晶溶剂。

[0013] 本发明所述的步骤(1)得到的固体无机盐为纯度大于 95% 的无机盐氯化钠,将其在≤ 1000℃的温度下与含氧气体接触,碳化得高纯度无机盐。

[0014] 本发明所述的乙酸钠为 50% 溶液或固体 ;用于合成 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫

基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑。

[0015] 本发明的优点在于 :本发明不仅对除草剂异恶唑草酮中间体 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑的生产废液完成了废液的有效处理,还从废液中回收了氯化钠、乙醇和乙酸成分,节约了资源,回收所得的乙醇和乙酸钠的含量在 95% 以上 ;满足工业品的要求,可以作为工业品使用。处理完成后的各个组分均符合国家政策要求,实现了资源化利用,取得良好的经济效益,降低了产品成本,达到了清洁生产要求。

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细的描述。

[0017] 实施例 1:除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法 ;

1) 取 1600 克 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑) 废水 (含乙醇 6.9%,乙酸 13.7%,乙酸钠 1.2%,氯化钠 14.25%,铵化合物 1.0%),pH=5,COD:410965.5,氨氮 :4286.7PPM),滴加 98% 浓硫酸 42.1 克。测 PH 值为 3。减压蒸馏至 95℃得含有乙酸及乙醇的馏分 1345 克 (COD:383904. 氨氮含量 238.8PPM)。釜内剩余含有氯化钠及少量铵盐的固体 281.6 克。将含有氯化钠及少量铵盐的固体在小于或等于 1000℃的温度下与含氧气体接触,碳化得高纯度无机盐 :氯化钠,含量 98.2%

2) 于带有精馏装置的反应瓶中加入上述含有乙酸及乙醇的 1345 克馏分,分批加入 30% 氢氧化钠溶液 480 克,测得瓶内 pH 值为 10,常压蒸馏至顶温 85℃,保持 5 分钟,此时接收含有乙醇的水溶液 136 克,经检测乙醇含量为 93.5%。

[0018] 3) 然后减压蒸馏至无馏分,得到馏分 1318.8 克 (COD:628,氨氮 272PPM)。反应瓶内剩余 363 克白色固体。经检测,固体中乙酸钠含量为 93.1%。

[0019] 实施例 2:除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法 ;

1) 取 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑) 废水 1600g (含乙醇 5.9%,乙酸 13.7%,乙酸钠 1.2%,氯化钠 14.25%,铵化合物 1.0%, pH=5,COD:410965.5,氨氮 :4286.7),于 25℃下滴加 30% 盐酸 90.2 克,测 PH 值为 3。然后蒸馏至 95℃得含有乙酸及乙醇的馏分 1389 克 (COD:449624, 氨氮 :258PPM)。釜内剩余含有氯化钠及少量铵盐固体 283.2 克。将含有氯化钠及少量铵盐的固体在小于或等于 1000℃的温度下与含氧气体接触,碳化得高纯度无机盐 :氯化钠,含量 98.0%。

[0020] 2) 于带有精馏装置的反应瓶中加入上述含有乙酸及乙醇的 1392 克馏分,分批加入氢氧化钠共 144 克,测得瓶内 pH 值为 9,常压精馏馏至顶温 85℃,保持 5 分钟,此时接收含有乙醇的水溶液 132 克,经检测乙醇含量为 92%。

[0021] 3)然后减压蒸馏至无馏分,得馏分 1046 克 (COD:509,氨氮 :203PPM)。反应瓶内剩余 366 克白色固体。经检测,固体中乙酸钠含量为 92.8%。

[0022] 实施例 3:除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液的回收方法 ;

1) 取 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-(三氟甲基) 苯甲酰基] 异恶唑废水 1600g (含乙醇 7.9%,乙酸 11.2%,乙酸钠 1.2%,氯化钠 17.89%,铵化合物 1.0%, pH=5,COD:410965.5,氨氮 :4286.7),于 40℃下滴加 30% 盐酸 80.2 克,测 PH 值为 4。然后蒸馏至 95℃得含有乙酸及乙醇的馏分 1380.5 克 (COD:449624, 氨氮 :308PPM)。釜内剩余含有氯化钠及少量铵盐固体 278.2 克。将含有氯化钠及少量铵盐的固体在小于或等于 1000℃的温度下与含氧气体

接触，碳化得高纯度无机盐：氯化钠，含量 97.2%。

[0023] 2）于带有精馏装置的反应瓶中加入上述含有乙酸及乙醇的 1380.5 克馏分，分批加入碳酸钠共 192.8 克，测得瓶内 pH 值为 8，常压精馏馏至顶温 85℃，保持 5 分钟，此时接收含有乙醇的水溶液 130.2 克，经检测乙醇含量为 95.0%。

[0024] 3）然后减压蒸馏至无馏分，得馏分 996.8 克（COD:509，氨氮：203PPM）。反应瓶内剩余 365 克白色固体。经检测，固体中乙酸钠含量为 92.5%。

[0025] 实施例 4:将本发明中的方法的 5- 环丙基 -4-[2- 甲硫基 -4-（三氟甲基）苯甲酰基］异恶唑的生产废水的回收方法进行对比，同时将实施例 1-3 中各个操作步骤所产生的费用进行统计，最终得到的对比结果如下表所示：

对比项目	废水回收成本（元/吨）	氯化钠纯度（%）	乙醇纯度（%）	乙酸钠纯度（%）
实施例 1	193.15	98.2	93.5	93.1
实施例 2	212.55	98.0	92	92.8
实施例 3	216.8	97.2	95	92.5

通过上表可以得出本发明的处理方法对除草剂异恶唑草酮中间体的生产废液完成了有效

处理，解决了市面上针对该中间体没有系统的废物收集方法的问题，市面上常用的废水回收方法由于操作方法多样，进而造成了回收成本各不相同，同时回收完成后的氯化钠、乙醇和乙酸钠的纯度也各不相同，很难再次投入到实际生产过程中，而本发明中回收所得的乙醇和乙酸钠的含量在 92% 以上；满足工业品的要求，节约了资源，方便企业的再次生产，实现了资源化利用，取得良好的经济效益。

[0026] 需要说明的是，上述仅仅是本发明的较佳实施例，并非用来限定本发明的保护范围，在上述实施例的基础上所作出的等同变换均属于本发明的保护范围。