(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 208747977 U
(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201820570746.X

(22)申请日 2018.04.20

(73)专利权人 湖北泰盛化工有限公司
地址 443007 湖北省宜昌市猇亭区猇亭大道66-1号

(72)发明人 胡波 吕瑄 彭进 高晓霞 曾伟

(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所 42103
代理人 成钢

(51)Int.Cl.
C07F 9/38(2006.01)
C07C 209/00(2006.01)
C07C 209/86(2006.01)
C07C 211/05(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

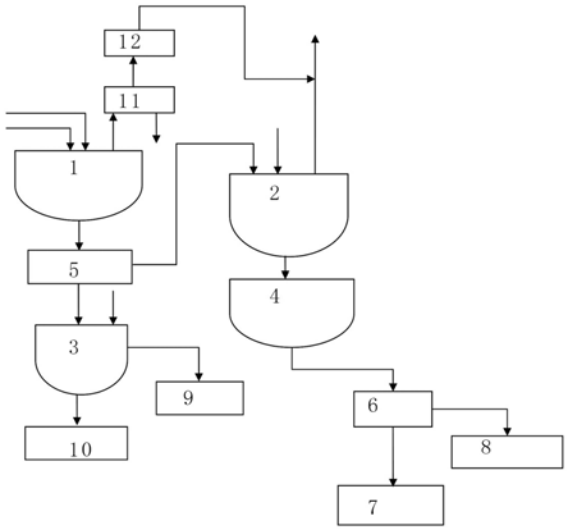
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)实用新型名称

一种草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备

(57)摘要

本实用新型提供了一种草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备。反应釜一底部与固液分离装置连接，固液分离装置与反应釜二上部连接；反应釜二下部与反应釜四连接，反应釜四与洗料装置连接，洗料装置分别与草甘膦母液槽及草甘膦原药包装设备连接；固液分离装置与反应釜三连接，反应釜三上部与三乙胺储槽连接，反应釜三下部与盐溶液槽连接。脱除合成液中的部分溶剂甲醇，再通入一定量的氯化氢气体，使合成液中的三乙胺与氯化氢反应生产三乙胺盐酸盐，冷冻结晶析出分离，回收三乙胺。三乙胺不再随料液进入水解工序和母液系统。与现有草甘膦生产工艺相比较，三乙胺消耗降低20%、液碱消耗低降低30%，草甘膦母液减少30-40%，草甘膦母液中氯化钠总量降低60%。



CN 208747977 U

1.一种草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备,其特征在于:

反应釜一(1)底部与固液分离装置(5)连接,固液分离装置(5)与反应釜二(2)上部连接;反应釜二(2)下部与反应釜四(4)连接,反应釜四(4)与洗料装置(6)连接,洗料装置(6)分别与草甘膦母液槽(7)及草甘膦原药包装设备(8)连接;

固液分离装置(5)与反应釜三(3)连接,反应釜三(3)上部与三乙胺储槽(9)连接,反应釜三(3)下部与盐溶液槽(10)连接。

2.权利要求1所述的草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备,其特征在于:反应釜一(1)顶部与冷凝器(11)连接,冷凝器(11)经真空装置(12)连接后与反应釜二(2)顶部的管线汇合后连接至水解尾气回收系统。

3.权利要求1所述的草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备,其特征在于:反应釜一(1)上部设置有草甘膦合成液输料管道、氯化氢气体管道,所述的氯化氢气体管道深入反应釜一(1)内部。

4.权利要求1所述的草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备,其特征在于:反应釜二(2)上部连接有盐酸或水的输料管道;反应釜三(3)上部连接有液态碱管道。

一种草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备

技术领域

[0001] 本实用新型属于烷基酯法草甘膦生产技术领域，具体为一种草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备。

背景技术

[0002] 1、草甘膦及其工艺

[0003] 草甘膦主流生产方法有2种，一是以亚氨基二乙酸(IDA) 为原料的生产方法，二是以甘氨酸、亚磷酸烷基酯为原料的生产方法。在我国，甘氨酸-烷基酯法合成草甘膦工艺占据主导地位，另有氯乙酸为起始原料生产草甘膦的氯乙酸-烷基酯法等小众路线。烷基酯法草甘膦约占全国草甘膦产能的75%、实际产量的80%。因此，不断完善烷基酯法草甘膦生产工艺对于我国而言有着极强的现实意义。本发明也正是在节能降耗减排、生态绿色发展这一背景下进行试验开发的成果。

[0004] 甘氨酸烷基酯法工艺介绍：目前烷基酯法草甘膦合成工艺主要为甘氨酸-亚磷酸二甲酯法，具体流程为：以三乙胺作催化剂，多聚甲醛在溶剂甲醇中解聚生成半缩醛，再与甘氨酸进行缩合反应，再与亚磷酸二甲酯进行酯化，得到草甘膦合成液。合成液再与盐酸混合进行水解，再经升温脱溶剂、脱酸及结晶、分离、烘干得到固体草甘膦。

[0005] 在传统草甘膦生产过程中：1、水解是通过将盐酸与合成液混合的方式进行。2、合成过程中投加的催化剂三乙胺，在水解工序与投入系统中的盐酸反应生成三乙胺盐酸盐，并最终随草甘膦母液进入母液系统，再通过加液碱中和母液的方式，来回收三乙胺。这个方法中，1吨草甘膦产生酸性母液约3.6吨，所以草甘膦母液量较大，在回收三乙胺过程中，液碱消耗量极大，而且回收三乙胺过程中产生的氯化钠溶于母液中，使母液具有了高盐的特性，影响母液后续的环保处理。3、对甘氨酸法草甘膦酸解(水解)过程进行工艺分析可知，加入系统中的氯化氢与甘氨酸摩尔比在(2.8～3.3):1，其中约35%的氯化氢与三乙胺发生反应、45%的氯化氢发生酸解反应，约20%的氯化氢为提供酸度。

[0006] 2、三乙胺及三乙胺盐酸盐

[0007] 三乙胺，系统命名为N,N-二乙基乙胺，是具有有强烈的氨臭的无色透明液体。微溶于水，可溶于醇、醚。易燃，易爆。有毒，具强刺激性。工业上主要用作溶剂、缚酸剂、固化剂、催化剂、阻聚剂、防腐剂，及合成染料等。甘氨酸--亚磷酸二甲酯法合成草甘膦工艺中，三乙胺为催化剂。氯乙酸--亚磷酸二甲酯法合成草甘膦工艺中，三乙胺为催化剂和缚酸剂。三乙胺为有机碱，可与盐酸(氯化氢)等无机酸生成可溶的盐类，与盐酸反应生产三乙胺盐酸盐。三乙胺盐酸盐可溶于甲醇，在低温下可结晶析出。

发明内容

[0008] 本实用新型提供了一种草甘膦合成过程中水解和三乙胺的回收设备和方法，目的在于通过新的水解和三乙胺回收系统，将草甘膦合成过程中加入的催化剂三乙胺以三乙胺盐酸盐晶体的形式分离出来后再进行回收，降低三乙胺、液碱消耗，减少母液产生量，促进

清洁生产。

[0009] 为实现上述发明目的，本实用新型采用以下技术方案：

[0010] 一种草甘膦合成过程中水解和三乙胺的回收设备，具体包括反应釜一(三乙胺盐酸盐结晶釜)、反应釜二(水解釜)、反应釜三(三乙胺回收釜)、反应釜四(草甘膦结晶釜)、冷凝器及真空装置、固液分离装置、三乙胺储槽、盐溶液槽、草甘膦洗料装置、草甘膦母液槽。

[0011] 反应釜一底部与固液分离装置连接，固液分离装置与反应釜二上部连接(具体为固液分离装置的液体出口与反应釜2上部连接)；反应釜二下部与反应釜四连接，反应釜四下部与草甘膦洗料装置连接，草甘膦洗料装置联接与草甘膦母液槽连接，洗料装置分离得到的草甘膦固体去往草甘膦原药包装口。

[0012] 固液分离装置与反应釜三连接(即固液分离装置的固体出口与反应釜三连接，反应釜三顶部还与液碱管道连接)，反应釜三上部与三乙胺储槽连接，反应釜三下部与盐溶液槽连接。

[0013] 所述的反应釜一顶部与冷凝器连接，冷凝器经真空装置连接后与反应釜二顶部的管线汇合后连接至水解尾气回收系统，所述的氯化氢气体管道深入至反应釜一内部。冷凝器冷凝下来的液体甲醇经甲醇输料管道去往甲醇槽；冷凝器顶部与水解尾气回收系统连接，不凝性气体经真空装置后去往水解尾气回收系统。

[0014] 所述的反应釜一上部设置有草甘膦合成液输料管道、氯化氢气体管道，所述的氯化氢气体管道深入反应釜一内部。

[0015] 反应釜二上部连接有盐水或水的输料管道，反应釜2顶部与水解尾气回收系统联接，水解尾气去往水解尾气回收系统；反应釜三上部连接有液态碱管道。

[0016] 反应釜四下部与草甘膦洗料装置连接，草甘膦洗料装置联接与草甘膦母液槽连接，洗料装置分离得到的草甘膦固体去往草甘膦原药包装口。

[0017] 本实用新型另一目的是提供了一种基于上述设备的草甘膦合成过程中水解和三乙胺的回收工艺方法。在合成液中通入一定量的氯化氢气体，使合成液中的三乙胺与氯化氢反应生产三乙胺盐酸盐，在冷冻条件下结晶析出，再予以分离。其具体步骤及特征如下：

[0018] (1)草甘膦合成液脱除溶剂甲醇、降温后，再通入无水氯化氢气体，析出三乙胺盐酸结晶及上清液；

[0019] (2)将上述步骤(1)析出的盐酸三乙铵盐晶体和上清液于固液分离装置中分离，甲醇或三乙胺洗涤盐酸三乙铵盐晶体得到三乙胺盐酸盐；

[0020] (3)采用甲醇进行洗涤时，将上述步骤(2)中的洗涤液合并入分离得到的上清液中，得到混合溶液A；当使用三乙胺进行洗涤时，将上述步骤(2)中的洗涤液进行闪蒸分离，闪蒸分离出的气相为三乙胺；闪蒸后余下的液体为含磷有机物，将其合并入分离得到的上清液中，得到混合溶液A；

[0021] 将所述混合溶液A与盐酸进行充分混合，得到混合液，控制混合液pH值在-1～0范围，升温进行水解和脱除溶剂，得到含有草甘膦的料浆，经结晶、固液分离、洗涤精制和干燥得到固体草甘膦原药。

[0022] 将所述混合液A与水或盐酸进行充分混合，得到混合液B，控制混合液B的pH值在-1.5～-0.1范围，以每半小时5-15℃升温至110-130℃进行酸解，酸解时间150~400分钟。

[0023] (4)将上述步骤(3)所述混合液A与水或盐酸混合，得到混合液B，经升温酸解，得到

含有草甘膦的料浆，经结晶、固液分离、洗涤精制和干燥得到固体草甘膦原药。

[0024] 所述的步骤(1)中，草甘膦合成液在10～65℃及绝对压力0-100KPa下脱除溶剂甲醇，减少溶剂总量，降温至0-20℃后，再通入过量的无水的氯化氢气体，控制温度0~20℃，合成得到三乙胺盐酸盐混合液，在0-20℃及盐酸(氯化氢)过量环境下结晶析出三乙胺盐酸盐晶体及上清液；所通入的氯化氢与合成液内三乙胺的摩尔比为：氯化氢：三乙胺≥1:1。

[0025] 当氯化氢：三乙胺摩尔比≥3:1时，直接向混合液内投加水并混匀，得到混合液B，控制混合液B的pH值在-1.5～-0.1范围，进行酸解；pH值高于-0.1的，向混合液内补加盐酸调节pH值至-1.5～-0.1范围内。

[0026] 所述的步骤(1)中，通入氯化氢气体反应过程中，控制系统压力为正压，以减小物料的挥发，促进正反应进行。真空(负压)脱除的甲醇经冷凝器冷凝后回用于草甘膦合成，或用于清洗所述的盐酸三乙铵盐晶体。

[0027] 所述的骤(4)中，将所述混合液A与水或盐酸进行充分混合，得到混合液B，控制混合液B的pH值在-1.5～-0.1范围，以每半小时5-15℃升温至110-130℃进行酸解，酸解时间150~400分钟。

[0028] 采用过滤、离心等措施将析出的盐酸三乙铵盐晶体和上清液进行分离，并使用少量前述冷凝回收的甲醇或新鲜甲醇或三乙胺对分离出的盐酸三乙铵盐晶体进行洗涤，得到三乙胺盐酸盐。使用碱对三乙胺盐酸盐进行中和，经静置分层可得到三乙胺，可回用到草甘膦合成过程中。

[0029] 本实用新型及技术方案中所述的草甘膦合成液是指由甲醇、多聚甲醛(或其他甲醛源)、甘氨酸(或以氯乙酸为起点原料的其他原料/中间体)、亚磷酸二甲酯(或其他烷基磷酸酯)等物料为原材料，以三乙胺做催化剂，经解聚、缩合、酯化反应得到的主要成分为N-甲氧基烷基酯甲基甘氨酸等有机磷中间体(草甘膦前体)的混合溶液。

[0030] 有益效果

[0031] 通过新方法，草甘膦合成过程中加入的催化剂三乙胺大部分以三乙胺盐酸盐的形式从草甘膦合成液中结晶分离出来，而不再随料液进入水解工序和母液系统。结晶分离出的三乙胺盐酸盐，再使用碱中和的方式回收三乙胺。

[0032] 与现有草甘膦生产工艺相比较，三乙胺消耗降低20%、液碱消耗低降低30%，草甘膦母液减少30-40%，草甘膦母液中氯化钠总量降低60%。

附图说明

[0033] 图1为草甘膦合成过程中水解和三乙胺的回收设备图，其中，1.反应釜一，2.反应釜二，3.反应釜三，4.反应釜四，5.固液分离装置，6.洗料装置，7.草甘膦母液槽，8.草甘膦原药包装，9.三乙胺储槽，10.盐溶液槽，11.冷凝器，12.真空装置。

具体实施方式

[0034] 实施例1

[0035] 一种草甘膦合成过程中水解及回收三乙胺的设备，反应釜一1底部与固液分离装置5连接，固液分离装置5与反应釜二2上部连接；反应釜二2下部与反应釜四4连接，反应釜四4与洗料装置6连接，洗料装置6分别与草甘膦母液槽7及草甘膦原药包装设备8连接；

[0036] 固液分离装置5与反应釜三3连接，反应釜三3上部与三乙胺储槽9连接，反应釜三3下部与盐溶液槽10连接。

[0037] 反应釜一1顶部与冷凝器11连接，冷凝器11经真空装置12连接后与反应釜二2顶部的管线汇合后连接至水解尾气回收系统。

[0038] 反应釜一1上部设置有草甘膦合成液输料管道、氯化氢气体管道，所述的氯化氢气体管道深入反应釜一1内部。

[0039] 反应釜二2上部连接有盐水或水的输料管道；反应釜三3上部连接有液态碱管道。

[0040] 实施例2

[0041] 取甘氨酸-亚磷酸二甲酯法生产的合成液200g。所述合成液使用的原料及其比例为----甘氨酸：三乙胺：亚磷酸二甲酯：多聚甲醛：甲醇=1.0:0.9:1.1:2.1:9.4。控制温度10～20℃、真空度≥60KPa下脱除溶剂甲醇10min，然后向反应釜1内通入0.4mol氯化氢，控制温度0～20℃。控制系统压力为10KPa(正压)，以减小物料的挥发，促进正反应进行。合成液中的三乙胺与氯化氢反应生产三乙胺盐酸盐，结晶析出。使用离心机将析出的盐酸三乙铵盐晶体和上清液进行分离，并使用少量甲醇对分离出的盐酸三乙铵盐晶体进行洗涤，得到三乙胺盐酸盐。将洗涤液合并入分离得到的上清液中，得到混合液A。

[0042] 向上述混合液A内滴加73g30%盐酸(其中含氯化氢的0.6mol)，得到混合液B，控制混合液B的pH值在-1.5～-0.1范围，实际测得pH值在-0.9，升温水解(酸解)300min，控制系统温升每半小时10℃，控制末温117℃±2℃，气相脱除的甲醇、甲缩醛及氯甲烷去往溶剂回收工序，釜内得到含有草甘膦的料浆，经结晶、固液分离、洗涤精制和干燥得到固体草甘膦原药。

[0043] 将液态氢氧化钾(30%液态钾碱碱)加入回收得到的三乙胺盐酸盐中，控制pH值10.0，经中和和静置，混合液分层。上层分离得到三乙胺，回用到草甘膦合成。下层分离出的混合液去往草甘膦母液中。

[0044] 进行对照试验，在原料条件相同的前提下，相比传统草甘膦生产工艺，三乙胺消单耗低约3kg、液碱单耗低降低约600kg，草甘膦母液减少约1.05t%，草甘膦母液中氯化钠总量降低60%。

[0045] 实施例3

[0046] 取氯乙酸-亚磷酸二甲酯法生产的合成液200g。所述合成液使用的原料及其比例为----氯乙酸：三乙胺：多聚甲醛：氨：亚磷酸二甲酯：甲醇=1:2:3:1.1:1:1.2:12

[0047] 控制温度10～20℃、真空度≥70KPa下脱除溶剂甲醇15min，然后向反应釜1内通入0.35mol氯化氢，控制温度0～20℃，控制系统压力为10KPa(正压)，以减小物料的挥发，促进正反应进行。合成液中本身含有的三乙胺盐酸盐以及合成液中的三乙胺与氯化氢反应生产三乙胺盐酸盐在低温下结晶析出。使用压滤机将析出的盐酸三乙铵盐晶体和上清液进行分离，并使用少量三乙胺对分离出的盐酸三乙铵盐晶体进行洗涤，得到三乙胺盐酸盐。将洗涤液蒸馏，蒸馏出的三乙胺冷凝收集后回用到草甘膦合成，属于的主要成分为有机膦的液体合并入分离得到的上清液中，得到混合液A。

[0048] 向上述混合液A内滴加44g30%盐酸(其中含氯化氢的0.36mol)，得到混合液B，控制混合液B的pH值在-1.5～-0.1范围，实际测得pH值在-0.85，升温水解(酸解)300min，控制系统温升每半小时10℃，控制酸解时间150~400分钟，控制末温117℃±2℃，气相脱除的甲醇、

甲缩醛及氯甲烷去往溶剂回收工序，釜内得到含有草甘膦的料浆，经结晶、固液分离、洗涤精制和干燥得到固体草甘膦原药。

[0049] 将液态氢氧化钠(32%液碱)加入回收得到的三乙胺盐酸盐中，控制pH值10.0，经中和和静置，混合液分层。上层分离得到三乙胺，回用到草甘膦合成。下层分离出的混合液去往草甘膦母液中。

[0050] 进行对照试验，在原料条件相同的前提下，相比传统草甘膦生产工艺，三乙胺消单耗低约2kg、液碱单耗低降低约700kg，草甘膦母液减少约1.2t%，草甘膦母液中氯化钠总量降低60%。

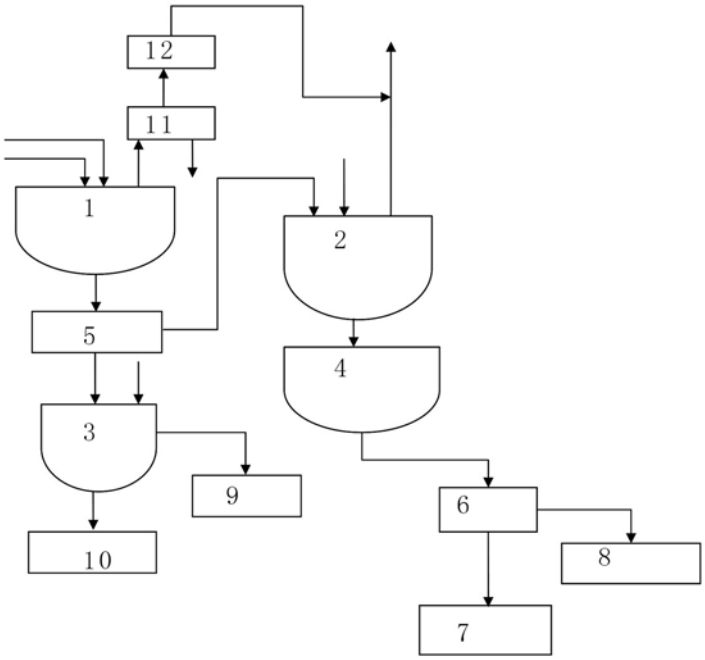


图1