



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103554179 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201310544388. 7

(22) 申请日 2013. 11. 05

(71) 申请人 重庆紫光化工股份有限公司

地址 402160 重庆市永川区化工路 426 号

(72) 发明人 丁永良 刘佳 游欢 李静

朱丽利 郑道敏 姚如杰

(74) 专利代理机构 北京汇泽知识产权代理有限公司

公司 11228

代理人 朱振德

(51) Int. Cl.

C07F 9/38 (2006. 01)

C01D 3/14 (2006. 01)

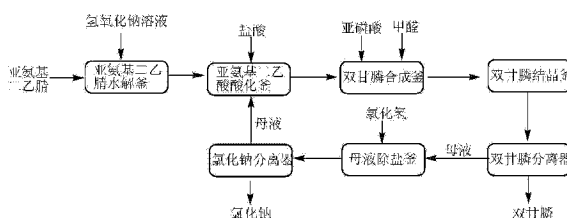
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,包括以下步骤:1) 将亚氨基二乙腈用氢氧化钠溶液水解得到的亚氨基二乙酸二钠盐;2) 往亚氨基二乙酸二钠盐中加入氯化氢酸化;3) 加入亚磷酸和甲醛,加热反应合成双甘膦;4) 冷却、结晶、分离固体并干燥后得到双甘膦产品;5) 向分离双甘膦后的母液中加入氯化氢至氯化氢的浓度为 15% ~ 30%,析出氯化钠,分离取出氯化钠;6) 将分离氯化钠后含氯化氢的母液返回套用至步骤 2) 中酸化亚氨基二乙酸二钠盐。本发明的方法简单易行,可以避免原来除盐工艺浓缩母液的繁琐过程和高能耗,同时可以将母液中过量的亚磷酸、甲醛和溶解的双甘膦重复套用,减少原材料的消耗并提高收率。



1. 一种双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - 1) 将亚氨基二乙腈用氢氧化钠溶液水解得到的亚氨基二乙酸二钠盐;
 - 2) 往步骤 1) 得到的亚氨基二乙酸二钠盐中加入氯化氢酸化,得到亚氨基二乙酸和氯化钠混合物;
 - 3) 往步骤 2) 得到的混合物中加入亚磷酸和甲醛,加热反应合成双甘膦;
 - 4) 将步骤 3) 得到的反应产物冷却、结晶、分离固体并干燥后得到双甘膦产品;
 - 5) 向步骤 4) 所得的分离双甘膦后的母液中加入氯化氢至氯化氢的质量浓度为 15% ~ 30%,析出氯化钠,分离取出氯化钠;
 - 6) 将步骤 5) 得到的分离氯化钠后含氯化氢的母液返回套用至步骤 2) 中酸化亚氨基二乙酸二钠盐。
2. 根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,其特征在于:所述步骤 1) 中,氢氧化钠溶液的质量浓度为 10% ~ 40%,水解温度为 45 ~ 50℃,保温反应 1h 后升温至 90℃蒸水除氨。
3. 根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,其特征在于:所述步骤 2) 中,加入的氯化氢与亚氨基二乙酸二钠盐的摩尔比为 3.0 ~ 3.2:1。
4. 根据权利要求 3 所述的双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,其特征在于:所述步骤 6) 中,分离氯化钠后含氯化氢的母液返回套用至步骤 2) 后,补加氯化氢至氯化氢与亚氨基二乙酸二钠盐的摩尔比为 3.0 ~ 3.2:1。
5. 根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,其特征在于:所述步骤 3) 中,加入的亚磷酸与亚氨基二乙酸的摩尔比为 1.0 ~ 1.25:1,然后加热至 100 ~ 120℃,再滴加甲醛,滴加完毕后保温 100 ~ 120℃反应 2 ~ 4h。
6. 根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,其特征在于:所述步骤 4) 中,冷却至 10 ~ 15℃结晶 1 ~ 2h。

双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法

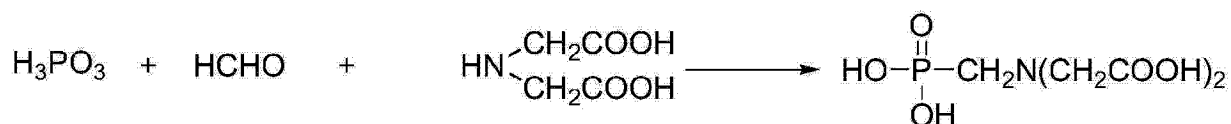
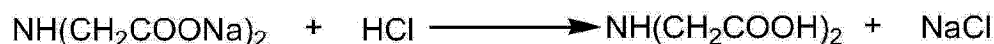
技术领域

[0001] 本发明涉及一种双甘膦的生产及母液处理方法,涉及一种双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法。

背景技术

[0002] N- 磷酰甲基甘氨酸(草甘膦)是一种重要的广谱除草剂,合成它的一种常规前体是N- 磷酰甲基亚氨基二乙酸(双甘膦)。常见得合成方法之一是以亚氨基二乙腈为原料,经过氢氧化钠水解、盐酸酸化,再与亚磷酸和甲醛反应得到双甘膦,其合成反应方程式如下所示:

[0003]



[0004] 反应过程中产生大量的氯化钠,常用的处理办法是在合成亚氨基二乙酸中取出,或者是在双甘膦反应结束后先取出双甘膦,然后将母液浓缩析出氯化钠。无论采用哪一种处理方法,都需要消耗大量蒸气浓缩母液,能耗高,而且只能取出部分氯化钠,仍需处理大量的含盐废水。另一方面,反应均使用过量的亚磷酸和甲醛,而且双甘膦母液中仍溶解有部分双甘膦,如果废水直接去处理后排放,会浪费亚磷酸、甲醛和双甘膦,过程极不经济。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,在双甘膦的生产中用简单低能耗的方法除去母液中的氯化钠,并且将母液中过量的亚磷酸、甲醛和溶解的双甘膦重复套用。

[0006] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 本发明的双甘膦的生产及母液氯化氢除盐循环套用方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 将亚氨基二乙腈用氢氧化钠溶液水解得到的亚氨基二乙酸二钠盐;

[0009] 2) 往步骤1)得到的亚氨基二乙酸二钠盐中加入氯化氢酸化,得到亚氨基二乙酸和氯化钠混合物;

[0010] 3) 往步骤2)得到的混合物中加入亚磷酸和甲醛,加热反应合成双甘膦;

[0011] 4) 将步骤3)得到的反应产物冷却、结晶、分离固体并干燥后得到双甘膦产品;

[0012] 5) 向步骤4)所得的分离双甘膦后的母液中加入氯化氢至氯化氢的质量浓度为15%~30%,析出氯化钠,分离取出氯化钠;

[0013] 6) 将步骤5)得到的分离氯化钠后含氯化氢的母液返回套用至步骤2)中酸化亚氨

基二乙酸二钠盐。

[0014] 进一步,所述步骤 1)中,氢氧化钠溶液的质量浓度为 10% ~ 40%,水解温度为 45 ~ 50℃,保温反应 1h 后升温至 90℃蒸水除氨。

[0015] 进一步,所述步骤 2)中,加入的氯化氢与亚氨基二乙酸二钠盐的摩尔比为 3.0 ~ 3.2:1。

[0016] 进一步,所述步骤 6)中,分离氯化钠后含氯化氢的母液返回套用至步骤 2)后,补加氯化氢至氯化氢与亚氨基二乙酸二钠盐的摩尔比为 3.0 ~ 3.2:1。

[0017] 进一步,所述步骤 3)中,加入的亚磷酸与亚氨基二乙酸的摩尔比为 1.0 ~ 1.25:1,然后加热至 100 ~ 120℃,再滴加甲醛,滴加完毕后保温 100 ~ 120℃反应 2 ~ 4h。

[0018] 进一步,所述步骤 4)中,冷却至 10 ~ 15℃结晶 1 ~ 2h。

[0019] 本发明的有益效果在于:本发明利用同离子效应,向含有大量氯化钠的双甘膦母液中通入氯化氢,大部分氯化钠析出,固液分离取出氯化钠,而分离氯化钠后含有氯化氢的母液返回套用至亚氨基二乙酸二钠盐酸化,然后加入亚磷酸和甲醛继续生产双甘膦;本发明的方法简单易行,可以避免原来除盐工艺浓缩母液的繁琐过程和高能耗,同时可以将母液中过量的亚磷酸、甲醛和溶解的双甘膦重复套用,减少原材料的消耗并提高收率。

附图说明

[0020] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚,本发明提供如下附图进行说明:

[0021] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0022] 下面将结合附图,对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0023] 实施例 1

[0024] 1) 向一带有温度计、搅拌的四口圆底烧瓶中加入 20% 的氢氧化钠溶液 420g (4.2mol),然后控制温度在 45 ~ 50℃之间分批加入亚氨基二乙腈 200g (95%, 2.0mol),加完后保温反应 1h,亚氨基二乙腈水解得到亚氨基二乙酸二钠盐,然后升温至 90℃蒸水除氨;

[0025] 2) 往步骤 1)得到的亚氨基二乙酸二钠盐中加入盐酸 730g (31%, 6.2mol) 酸化,得到亚氨基二乙酸和氯化钠混合物;

[0026] 3) 往步骤 2)得到的混合物中加入亚磷酸 192.5g (98%, 2.3mol),加热,蒸水(两次累计蒸出水 510g),控温 115 ~ 120℃之间滴加甲醛 211g (含量 37%, 2.6mol),加完后保温反应 2h,合成双甘膦;

[0027] 4) 将步骤 3)得到的反应产物降温至 10℃,保温结晶 2h,过滤,滤饼用 30mL 水洗涤,干燥得白色双甘膦产品 421.7g,含量 98.5%,收率 91.5%;得母液 519.3g;

[0028] 5) 向步骤 4)所得的分离双甘膦后的母液中通入氯化氢气体 75g,氯化氢含量 18.5%,析出大量固体,冷却至 10℃,过滤,烘干,得氯化钠固体 174.5g,回收率 74.5%;得到母液 402.1g,其中含氯化氢 112.5g (3.08mol)、亚磷酸 20.4g (0.25mol)、甲醛 11.8g (0.38mol)。

[0029] 实施例 2

[0030] 1) 按照实施例 1 相同条件下制备一批亚氨基二乙酸二钠盐；

[0031] 2) 往亚氨基二乙酸二钠盐中加入实施例 1 步骤 5) 得到的分离氯化钠后含氯化氢的母液酸化, 得到亚氨基二乙酸和氯化钠混合物；

[0032] 3) 往步骤 2) 得到的混合物中加入亚磷酸 171.5g (98%, 2.05mol), 加热, 蒸水 180.2g, 控温 115 ~ 120℃之间滴加甲醛 180.0g (含量 37%, 2.22mol), 加完后保温反应 2h, 合成双甘膦；

[0033] 4) 将步骤 3) 得到的反应产物降温至 10℃, 保温结晶 2h, 过滤, 滤饼用 30mL 水洗涤, 干燥得白色双甘膦产品 431.9g, 含量 98.3%, 收率 93.5% ; 得母液 523.6g ;

[0034] 5) 将步骤 4) 所得的分离双甘膦后的母液浓缩蒸出水 73g, 通入氯化氢气体 79g, 氯化氢含量 25.0%, 析出大量固体, 冷却至 10℃, 过滤, 烘干, 得氯化钠固体 227.8g, 回收率 92.7% ; 得到母液 278.8g, 其中含氯化氢 113.4g (3.11mol)、亚磷酸 18.9g (0.23mol)、甲醛 10.5g (0.35mol)。

[0035] 最后说明的是, 以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制, 尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述, 但本领域技术人员应当理解, 可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变, 而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

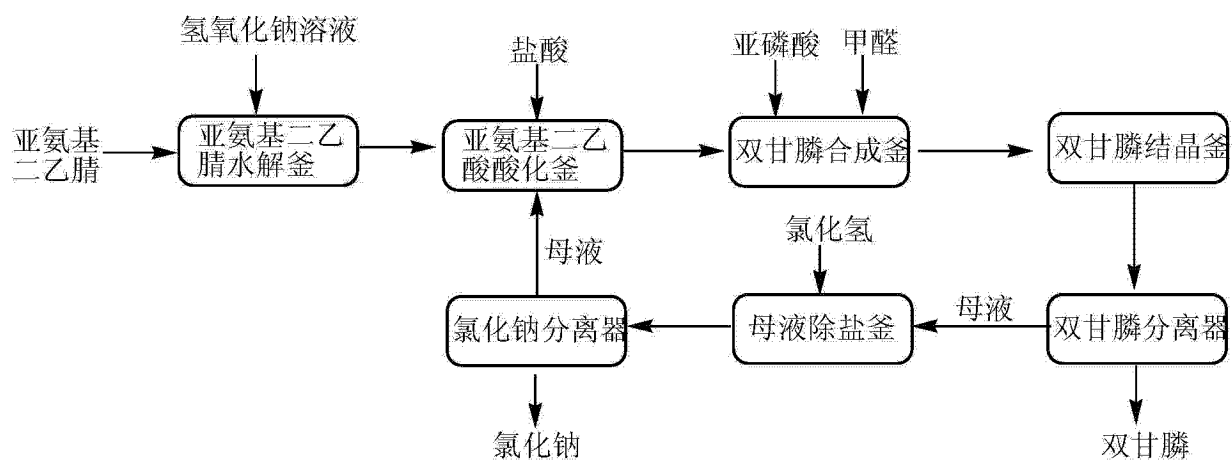


图 1