



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102766160 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201210243777. 1

毛慧珍等. 亚磷酸三甲酯合成草甘膦工艺研

(22) 申请日 2012. 07. 16

究. 《农药》. 1999, 第 38 卷 (第 6 期), 第 8 页.

(73) 专利权人 江苏索普(集团)有限公司

审查员 何旭东

地址 212006 江苏省镇江市丹徒长岗

(72) 发明人 宋勤华 邵守言 陆锡峰 尹惟清

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 曹翠珍

(51) Int. Cl.

C07F 9/38(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101875672 A, 2010. 11. 03, 权利要求 1 和
实施例 2.

CN 101591352 A, 2009. 12. 02, 全文.

Ji Zhou et al. Study on a New Synthesis
Approach of Glyphosate. 《J. Agric. Food
Chem》. 2012, 第 60 卷第 6279-6285 页.

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

甘氨酸法制备草甘膦的新型工艺

(57) 摘要

本发明涉及甘氨酸法制备草甘膦的新型工
艺, 包括以下步骤: 甘氨酸、聚甲醛在催化剂 KOH
的作用下, 发生加成反应, 生成 N、N-二羟甲基甘
氨酸, 溶剂为甲醇; N、N-二羟甲基甘氨酸与亚磷
酸二甲酯发生聚合反应, 生成草甘膦甲酯; 尔后
反应液中加入盐酸进行酸解, 生成草甘膦和甲缩
醛; 然后蒸馏脱酸性甲醇、在 115℃, 减压脱酸, 最
后抽滤结晶, 固体为草甘膦, 母液不含氯化钠, 主
要成份为草甘膦及草甘膦钾盐, 可做钾肥施用, 无
污染; 缩短工艺周期, 减少人力物力投入, 提高经
济效益, 节能环保。

1. 甘氨酸法制备草甘膦的工艺,其特征在于包括以下步骤:

(1)、甘氨酸、聚甲醛在催化剂氢氧化钾的作用下,发生加成反应,生成N,N-二羟甲基甘氨酸,溶剂为甲醇;

(2)、N,N-二羟甲基甘氨酸与亚磷酸二甲酯发生聚合反应,生成草甘膦甲酯;

(3)、在步骤(2)的反应液中加入盐酸酸解,生成草甘膦和甲缩醛;将冷却的酯化液和3.3~3.5摩尔的36%盐酸在1.5~2.5小时范围内,50~115℃温度下进行酸化;

(4)、常压蒸馏45分钟~1小时,蒸出甲缩醛、甲醇低沸物;将反应液升至115℃,在真空0.085MPa压力下蒸馏0.5~1.5小时,脱除多余的酸,水解结束。

2. 根据权利要求1所述的甘氨酸法制备草甘膦的工艺,其特征在于步骤(1)首先在反应容器中加入溶剂、催化剂氢氧化钾、聚甲醛,控制反应温度在40℃,加热搅拌至反应液澄清,然后再添加甘氨酸,在42℃±1℃条件下恒温搅拌,反应1小时。

3. 根据权利要求1或2所述的甘氨酸法制备草甘膦的工艺,其特征在于步骤(1)甲醇、氢氧化钾、多聚甲醛、甘氨酸的摩尔比为11:0.01~0.5:2:1。

4. 根据权利要求1所述的甘氨酸法制备草甘膦的工艺,其特征在于步骤(2)亚磷酸二甲酯的加入量1.2摩尔,反应温度50℃±2℃,恒温搅拌,反应1.5小时。

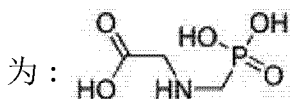
甘氨酸法制备草甘膦的新型工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种借助新催化剂合成草甘膦的新型甘氨酸法,属于化学合成领域。

背景技术

[0002] 草甘膦 (Glyphosate ;C₃H₈N₀5P) 化学名 N-(膦酰基甲基) 甘氨酸。结构式



是一种芽后,内吸、传导、灭生,非选择性除草剂,目前生产工艺主

要有 IDA 路线和甘氨酸法 (GIY) 路线,但主流工艺是甘氨酸法 (GIY) 路线,这条路线的优点是:原料易得,原子经济性高以及废水量较少,缺点是:使用三乙胺为催化剂,投入量大,一般为 0.9T/T,需要中和、精馏、回收等工序,工艺路线长及生产耗能大;最终合成的草甘膦母液为 4~6T/T,产品含量低;需将这些稀母液配制成 10% 草甘膦水剂,但由于含有大量氯化钠,致使土壤盐碱化,为此,工信部、农业部 2009 年制定 1158 号文件规定,自 2010 年起我国草甘膦 10% 水剂退出市场。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种甘氨酸法制备草甘膦的新型工艺,以 KOH 为催化剂,获得的母液无氯化钠,含钾肥可回收利用,且周期缩短,减少人力物力的投入。

[0004] 为了实现上述方面目的,本发明采用以下技术方案:

[0005] 甘氨酸法制备草甘膦的新型工艺,其特征在于包括以下步骤:

[0006] 步骤一、甘氨酸、聚甲醛在催化剂氢氧化钾的作用下,发生加成反应,生成 N,N-二羟甲基甘氨酸。溶剂为甲醇。

[0007] 具体在于,先在反应容器中加入溶剂、催化剂氢氧化钾、多聚甲醛,控制反应温度在 40℃,加热搅拌至溶液澄清,反应时间约 0.5~1 小时;然后再添加 1 摩尔甘氨酸,在 42℃ ± 1℃ 条件下恒温搅拌,反应 1 小时。

[0008] 物料比为:甲醇:氢氧化钾:多聚甲醛:甘氨酸=11:0.01~0.5:2:1(摩尔比)。

[0009] 步骤二、N,N-二羟甲基甘氨酸与亚磷酸二甲酯发生聚合反应,生成草甘膦甲酯。

[0010] 亚磷酸二甲酯 1.2 摩尔,控制反应温度 50℃ ± 2℃,恒温搅拌,反应 1.5 小时。

[0011] 步骤三、在步骤二的反应液中加入盐酸进行水解(酸解),生成草甘膦和甲缩醛。将冷却的酯化液和 3.3~3.5 摩尔的 36% 盐酸在 1.5~2.5 小时范围内,在 50~115℃ 温度下进行酸化。

[0012] 步骤四、常压蒸馏 45 分钟~1 小时,蒸出甲缩醛、甲醇低沸物,反应液升至 115℃ 后在 0.085MPa 的真空度下蒸馏 0.5~1.5 小时,脱除多余的酸,水解结束。

[0013] 本发明的反应式如下:

[0014]



[0015] $\text{HOCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH} \cdot \text{KOH} + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH} \cdot \text{KOH}$

[0016] $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH} \cdot \text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow (\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{Cl}$

[0017] 本发明未采用三乙胺为催化剂,因此无须进行与三乙胺有关的回收、蒸馏步骤,大大简化工艺,节省人力物力;以氢氧化钾为催化剂,最终形成氯化钾,为钾肥成份的营养物质,无须回收,可直接使用;反应产物无氯化钠等污染杂质,减少母液的治理成本,符合绿色化工生产条件;母液中的草甘膦钾盐,可配制成30%草甘膦钾盐,又快速除草又更耐雨水冲刷,同时叶面及进入土壤的钾离子可以更好地被植物吸收,使之补充土壤中缺钾的功效。

[0018] 总之,本发明以甘氨酸为起始原料,以氢氧化钾为催化剂,与多聚甲醛、亚磷酸二甲酯经加成、缩合、水解而得到草甘膦,彻底解决了母液中含有大量氯化钠的瓶颈问题,不仅能降低生产成本,提高经济效益,而且符合绿色化工生产条件,提高企业在国际上竞争力。

具体实施方式

[0019] 本发明所使用主要化学试剂如下:

[0020]

甘氨酸	工业级	95%含量	河北东华化工有限公司
多聚甲醛	工业级	92%含量	镇江李长荣化工公司
甲醇	工业级	99%含量	江苏索普集团有限公司
氢氧化钾	试剂		上海试剂厂
亚磷酸二甲酯	工业级		丹阳河阳化工厂
盐酸	工业级	36%含量	江苏索普集团有限公司

[0021] 实例1、

[0022] (1) 将多聚甲醛46克、甲醇340毫升、氢氧化钾1克投入带回流冷凝器、温度计和电力搅拌的1000毫升四口烧瓶中反应,由常温升至40,反应0.5小时;待液体清澈后,加入甘氨酸56克,控制温度42℃,继续反应1小时;

[0023] (2) 加入亚磷酸二甲酯94克,升温至50℃,恒温搅拌,保温1.5小时;

[0024] (3) 然后降温至40℃,加入盐酸200毫升(36%),边搅拌,边升温,当升温达50℃时,反应1小时,待液体全部变清澈,继续升温,酸化。时间为1.5小时。

[0025] (4) 此时进行常压蒸馏40分钟至1小时,脱酸性甲醇,升温至115℃,在0.085MPa的真空度下,再减压脱酸,最后抽滤结晶,得干品38克,收率30%。计算母液中草甘膦含量后,得总收率36%。

[0026] 实例2、

[0027] (1) 将多聚甲醛46克、甲醇340毫升、氢氧化钾5克投入带回流冷凝器、温度计和

电力搅拌的 1000 毫升四口烧瓶中反应,由常温升至 40℃,反应 1 小时,待液体清澈后,加入甘氨酸 56 克,控制温度 42℃继续反应 1 小时;

[0028] (2) 加入亚磷酸二甲酯 94 克,温升至 50℃保温 1.5 小时;

[0029] (3) 然后降温至 40℃,加入盐酸 200 毫升 (36%),边搅拌,边升温,当升温达 75℃时,液体全部变清澈,继续升温,进行酸化。时间为 2 小时。

[0030] (4) 然后常压蒸馏脱酸性甲醇,升温在 115℃、在 0.085MPa 真空度下减压脱酸,最后抽滤结晶,得干品 48 克,收率 38%。计算母液中草甘膦含量后,得总收率 44%。

[0031] 实例 3、

[0032] (1) 将多聚甲醛 46 克、甲醇 340 毫升、氢氧化钾 10 克投入带回流冷凝器、温度计和电力搅拌的 1000 毫升四口烧瓶中反应,由常温升至 40℃,反应 1 小时,待液体清澈后,加入甘氨酸 56 克,控制温度 42℃,继续反应 1 小时;

[0033] (2) 加入亚磷酸二甲酯 94 克,温升至 50℃保温 1.5 小时;

[0034] (3) 然后降温至 45℃,加入盐酸 200 毫升 (36%),边搅拌,边升温,当升温达 100℃时,待液体清澈后,继续升温,进行酸化。时间为 2.5 小时。

[0035] (4) 然后常压蒸馏脱酸性甲醇,升温在 115℃时,再在 0.085MPa 真空度下减压脱酸,最后抽滤结晶,得干品 51 克,收率 40%。计算母液中草甘膦含量后,得总收率 50%。

[0036] 实例 4、

[0037] (1) 将多聚甲醛 46 克、甲醇 340 毫升、氢氧化钾 15 克投入带回流冷凝器、温度计和电力搅拌的 1000 毫升四口烧瓶中反应,由常温升至 40℃,反应 1 小时,待液体清澈后,加入甘氨酸 56 克,控制温度 42℃,继续反应 1 小时;

[0038] (2) 加入亚磷酸二甲酯 94 克,温升至 50℃,保温 1.5 小时;

[0039] (3) 然后降温至 45℃,加入盐酸 200 毫升 (36%),边搅拌,边升温,当升温达 115℃时,酸化结束。

[0040] (4) 然后常压蒸馏脱酸性甲醇,升温在 115℃时,再在 0.085MPa 真空度下减压脱酸,最后抽滤结晶,得干品 64 克,收率 51%。计算母液中草甘膦含量后,得总收率 62%。

[0041] 实例 5、

[0042] (1) 将多聚甲醛 46 克、甲醇 340 毫升、氢氧化钾 20 克投入带回流冷凝器、温度计和电力搅拌的 1000 毫升四口烧瓶中反应,由常温升至 40℃,反应 1 小时,待液体清澈后,加入甘氨酸 56 克,控制温度 42℃,继续反应 1 小时;

[0043] (2) 加入亚磷酸二甲酯 94 克,温升至 50℃保温 1.5 小时;

[0044] (3) 然后降温至 45℃,加入盐酸 200 毫升 (36%),边搅拌,边升温,当升温达 75℃时,液体全部变清澈;继续升温,进行酸化。

[0045] (4) 然后常压蒸馏脱酸性甲醇,升温在 115℃时,再在 0.085MPa 真空度下减压脱酸,最后抽滤结晶,得干品 72 克,收率 57%。计算母液中草甘膦含量后,得总收率 70%。

[0046] 实例 6、

[0047] (1) 将多聚甲醛 46 克、甲醇 340 毫升、氢氧化钾 30 克投入带回流冷凝器、温度计和电力搅拌的 1000 毫升四口烧瓶中反应,由常温升至 40℃,反应 1 小时,待液体清澈后,加入甘氨酸 56 克,控制温度 42℃,继续反应 1 小时;

[0048] (2) 加入亚磷酸二甲酯 94 克,温升至 50℃保温 1.5 小时;

[0049] (3) 然后降温至 45℃, 加入盐酸 200 毫升 (36%), 边搅拌, 边升温, 当升温达 75℃ 时, 液体全部变清澈; 继续升温, 进行酸化。

[0050] (4) 然后常压蒸馏脱酸性甲醇, 在 115℃、0.085MPa 真空度下减压脱酸, 最后抽滤结晶, 得干品 80 克, 收率 64%。计算母液中草甘膦含量后, 得总收率 72%。