

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810060763.X

[51] Int. Cl.

C07D 213/02 (2006.01)

C07C 19/03 (2006.01)

C07F 9/38 (2006.01)

B01D 53/70 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 24 日

[11] 公开号 CN 101270077A

[22] 申请日 2008.4.18

[21] 申请号 200810060763.X

[71] 申请人 浙江金帆达生化股份有限公司

地址 311500 浙江省桐庐县桐君街道桐君路
98 号

[72] 发明人 孔鑫明 潘力勇 刘劭农 俞叶明
刘开孟 皇伟亮

[74] 专利代理机构 杭州浙科专利事务所
代理人 吴秉中

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

草甘膦生产尾气的综合处理方法

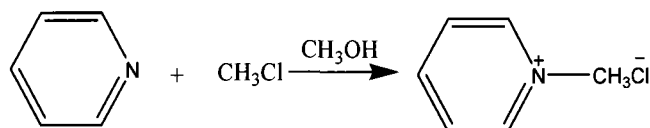
[57] 摘要

草甘膦生产尾气的综合处理方法，属于尾气处理方法技术领域。草甘膦生产尾气用碱液洗涤后去除氯化氢，经碱洗后的尾气通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中进行季碱化反应，制得的 N-甲基吡啶盐溶液用作百草枯生产的中间体；经季碱化反应后多余的尾气采用碱液提纯分离及浓硫酸洗涤后获得含量高于 99.9% 的氯甲烷，吡啶经分离回收后循环用于季碱化反应，含甲醇的碱液用于草甘膦溶剂回收工艺中含酸稀甲醇的中和，酸洗后的低浓度硫酸浓缩后循环利用，降低净化分离成本。该综合处理方法解决了尾气处理过程中二次污染问题，实现资源的综合利用，降低草甘膦生产成本。

1、草甘膦生产尾气的综合处理方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 草甘膦水解工序中产生的尾气用碱液洗涤，去除氯化氢；

2) 经碱洗后的尾气通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中进行季碱化反应，制得 N-甲基吡啶盐溶液，反应式为：



3) 将步骤 2) 反应后多余的尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气混合，一起通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中再次进行季碱化反应，两次制得的 N-甲基吡啶盐溶液用作百草枯生产的中间体；

4) 经季碱化反应后多余的尾气采用碱液提纯分离，提纯回收的尾气进入下步工艺；悬浮于碱液上层的吡啶经分离回收后循环用于季碱化反应；剩下含甲醇的碱液用于草甘膦溶剂回收工艺中含酸稀甲醇的中和；

5) 经步骤 4) 提纯回收的尾气采用浓硫酸洗涤，除去有机杂质和水份，制得的氯甲烷气体加压冷凝液化收集于储槽中；酸洗后的低浓度硫酸浓缩后循环利用。

2、如权利要求 1 所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法，其特征在于步骤 2)、3) 合并进行一步季碱化反应，即经碱洗后的尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气混合，一起通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中进行季碱化反应。

3、如权利要求 1 或 2 所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法，其特征在于步骤 1) 中所述的碱液为氢氧化钠或氢氧化钾溶液，浓度为 20-40%，优选 20-32%。

4、如权利要求 1 或 2 所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法，其特征在于步骤 2)、3) 中吡啶、甲醇、催化剂的质量比为 1 : 0.5-2 : 0.001，优选 1:0.5-1:0.001，所述的催化剂为 DMAP 或 KI。

5、如权利要求 1 或 2 所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法，其特征在于所述

的季碱化反应温度为 10-80℃，优选 30-60℃，反应压力为 0-0.1MPa，优选 0.05-0.1MPa，反应控制终点为 PH=3.5~7.5，优选 PH=3.5-5，或用气相色谱测定混合液中吡啶的含量小于 0.5%。

6、如权利要求 1 或 2 所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法，其特征在于步骤 4) 中所述的碱液为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾溶液，浓度为 3-20%，优选 3-10%。

7、如权利要求 1 或 2 所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法，其特征在于浓硫酸浓度为 95-98%。

草甘膦生产尾气的综合处理方法

技术领域

本发明属于尾气处理方法技术领域，具体为草甘膦生产尾气的综合处理方法。

背景技术

草甘膦是全球销量最大和增长速度最快的除草剂品种，国内目前制备草甘膦大多采用烷基酯法。该工艺以多聚甲醛、氨基乙酸、亚磷酸二甲酯、甲醇、三乙胺为原料，经解聚、加成、缩合反应，然后加入 30%盐酸溶液进行水解反应。水解反应升温脱溶过程中磷酰基上的二个甲氧基在盐酸存在下，甲基与氧基断裂，产生氯甲烷气体，该气体含有甲醇、甲缩醛、氯化氢、水份等杂质，在有关专利中采用水洗、碱洗、硫酸干燥来达到净化目的得到氯甲烷气体。目前工业生产上，采用甲醇氢氯化法合成氯甲烷以及类似有机化学合成中产生氯甲烷公开文献描述的，均使用水洗、碱洗、硫酸干燥等方法处理所产生的氯甲烷气体。

传统方法处理氯甲烷尾气的方法，在处理过程只能单纯得到较纯的氯甲烷气体，水洗过程又产生含有氯甲烷的废水难以通过生化方法治理；碱洗过程产生的废水不仅含有氯甲烷气体，由于吸收了气体中的氯化氢产生氯化钠，该废水不仅难以生化，而且无法利用。酸洗过程产生的低浓度硫酸价值低廉，无法循环利用，增加企业的生产成本。

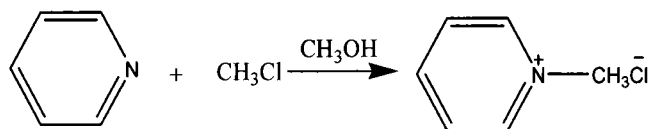
发明内容

针对现有技术存在的上述问题，本发明的目的在于设计提供一种尾气可进行综合利用的草甘膦生产尾气的综合处理方法的技术方案，解决了尾气处理过程中二次污染问题，实现资源的综合利用，降低草甘膦生产成本。

所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 草甘膦水解工序中产生的尾气用碱液洗涤, 去除氯化氢;

2) 经碱洗后的尾气通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中进行季碱化反应, 制得 N-甲基吡啶盐溶液, 反应式为:



3) 将步骤 2) 反应后多余的尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气混合, 一起通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中再次进行季碱化反应, 两次制得的 N-甲基吡啶盐溶液用作百草枯生产的中间体;

4) 经季碱化反应后多余的尾气采用碱液提纯分离, 提纯回收的尾气进入下步工艺; 悬浮于碱液上层的吡啶经分离回收后循环用于季碱化反应; 剩下含甲醇的碱液用于草甘膦溶剂回收工艺中含酸稀甲醇的中和;

5) 经步骤 4) 提纯回收的尾气采用浓硫酸洗涤, 除去有机杂质和水份, 制得的氯甲烷气体加压冷凝液化收集于储槽中; 酸洗后的低浓度硫酸浓缩后循环利用。

所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法, 其特征在于步骤 2)、3) 合并进行一步季碱化反应, 即经碱洗后的尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气混合, 一起通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中进行季碱化反应。

所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法, 其特征在于步骤 1) 中所述的碱液为氢氧化钠或氢氧化钾溶液, 浓度为 20-40%, 优选 20-32%。

所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法, 其特征在于步骤 2)、3) 中吡啶、甲醇、催化剂的质量比为 1:0.5-2:0.001, 优选 1:0.5-1:0.001, 所述的催化剂为 DMAP 或 KI。

所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法, 其特征在于所述的季碱化反应温度为 10-80℃, 优选 30-60℃, 反应压力为 0-0.1MPa, 优选 0.05-0.1MPa, 反应控制终点为 PH=3.5~7.5, 优选 PH=3.5-5, 或用气相色谱测定混合液中吡啶的含量小于 0.5%。

所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法,其特征在于步骤4)中所述的碱液为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾溶液,浓度为3-20%,优选3-10%。

所述的草甘膦生产尾气的综合处理方法,其特征在于浓硫酸浓度为95-98%。

上述草甘膦生产尾气的综合处理方法,将草甘膦生产尾气用碱液洗涤后去除氯化氢,经碱洗后的尾气进行季碱化反应,制得的N-甲基吡啶盐溶液用作百草枯生产的中间体;经季碱化反应后多余的尾气采用碱液提纯分离及浓硫酸洗涤后获得含量高于99.9%的氯甲烷,吡啶经分离回收后循环用于季碱化反应,含甲醇的碱液用于草甘膦溶剂回收工艺中含酸稀甲醇的中和,酸洗后的低浓度硫酸浓缩后循环利用,降低净化分离成本。该综合处理方法解决了尾气处理过程中二次污染问题,实现资源的综合利用,降低草甘膦生产成本。

本专利申请中所涉及的百分含量除另有说明的外,其它的均为重量百分含量。

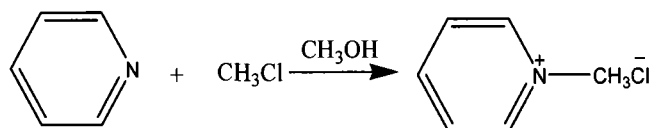
具体实施方式

现结合以下实施例,对本发明作进一步说明。

草甘膦生产尾气的综合处理方法,包括以下工艺步骤:

1) 草甘膦水解工序中产生的尾气用碱液洗涤,去除氯化氢,所述的碱液为氢氧化钠或氢氧化钾溶液,浓度为20-40%,优选20-32%;

2) 经碱洗后的尾气通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中进行季碱化反应,制得N-甲基吡啶盐溶液,反应式为:



3) 将步骤2)反应后多余的尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气混合,一起通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中再次进行季碱化反应,两次制得的N-甲基吡啶盐溶液用作百草枯生产的中间体;

上述步骤2)、3)中吡啶、甲醇、催化剂的质量比为1:0.5-2:0.001,优选

1:0.5-1:0.001, 所述的催化剂为 DMAP 或 KI; 季碱化反应温度为 10-80℃, 优选 30-60℃, 反应压力为 0-0.1MPa, 优选 0.05-0.1MPa, 反应控制终点为 PH=3.5~7.5, 优选 PH=3.5-5, 或用气相色谱测定混合液中吡啶的含量小于 0.5%;

4) 经季碱化反应后多余的尾气采用碱液提纯分离, 提纯回收的尾气进入下步工艺; 悬浮于碱液上层的吡啶经分离回收后循环用于季碱化反应; 剩下含甲醇的碱液用于草甘膦溶剂回收工艺中含酸稀甲醇的中和; 所述的碱液为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾溶液, 浓度为 3-20%, 优选 3-10%;

5) 经步骤 4) 提纯回收的尾气采用 95-98%浓硫酸洗涤, 除去有机杂质和水份, 制得的氯甲烷气体加压冷凝液化收集于储槽中; 酸洗后的低浓度硫酸浓缩后循环利用。

其中步骤 2)、3) 可以合并进行一步季碱化反应, 即经碱洗后的尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气混合, 一起通入吡啶、甲醇、催化剂混合液中进行季碱化反应。

实施例 1: 草甘膦尾气经 32%氢氧化钠溶液吸收后, 送入 5000L 季碱化反应釜, 釜内加入 1500kg 吡啶、甲醇、催化剂混合液, 吡啶: 甲醇: 催化剂的质量比为 1: 1: 0.001, 催化剂为 DMAP, 釜温控制 60℃, 釜压 0MPa(表压), 当釜内混合液 PH=3.5 时, 反应完全, 得到含量 60%的 N-甲基吡啶盐溶液 1970kg; 反应尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气合并进入直径为 800mm 的季碱化填料吸收塔, 吸收塔连接 3000L 的循环槽, 循环槽内装有 1500kg 吡啶、甲醇、催化剂混合液, 吡啶: 甲醇: 催化剂质量比为 1: 1: 0.001, 催化剂为 KI, 塔温为 40℃, 塔压 0MPa(表压), 当循环槽内混合液 PH=4.0 时, 反应完全, 得到含量 60%的 N-甲基吡啶盐溶液 1970kg; 季碱化反应后的多余尾气用 10%氢氧化钠溶液在碱洗塔吸收提纯分离, 循环槽碱液上层的吡啶经分离回收后循环用于季碱化反应, 含甲醇的碱液用于草甘膦溶剂回收工艺中含酸稀甲醇的中和; 提纯后的尾气用 95%的浓硫酸洗涤吸收除去有机杂质和水份, 得到含量 99.98%

的氯甲烷气体经加压冷凝液化收集于储槽中；酸洗后的低浓度硫酸浓缩后循环利用。

实施例 2：草甘膦尾气经 20%氢氧化钾溶液吸收后，送入 5000L 季碱化反应釜，釜内加入 1500kg 吡啶、甲醇、催化剂混合液，吡啶：甲醇：催化剂的质量比为 1：2：0.001，催化剂为 DMAP，釜温控制 75℃，釜压 0.05MPa(表压)，当釜内混合液 PH=7.0 时，得到含量 40%的 N-甲基吡啶盐溶液 1790kg；反应尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气合并进入直径为 800mm 的季碱化填料吸收塔，吸收塔连接 3000L 的循环槽，循环槽内装有 1500kg 吡啶、甲醇、催化剂混合液，吡啶：甲醇：催化剂质量比为 1：1.5：0.001，催化剂为 KI，塔温为 45℃，塔压 0.02MPa(表压)，当循环槽内混合液 PH=5.0 时，反应完全，得到含量 51%的 N-甲基吡啶盐溶液 1870kg；季碱化反应后的多余尾气用 15%氢氧化钾溶液在碱洗塔吸收提纯分离，循环槽碱液上层的吡啶经分离回收后循环用于季碱化反应，含甲醇的碱液用于草甘膦溶剂回收工艺中含酸稀甲醇的中和；提纯后的尾气用 97%的浓硫酸洗涤吸收除去有机杂质和水份，得到含量 99.95%的氯甲烷气体经加压冷凝液化收集于储槽中；酸洗后的低浓度硫酸浓缩后循环利用。

实施例 3：草甘膦尾气经 25%氢氧化钾溶液吸收后，送入 5000L 季碱化反应釜，釜内加入 1500kg 吡啶、甲醇、催化剂混合液，吡啶：甲醇：催化剂的质量比为 1：0.5：0.001，催化剂为 DMAP，釜温控制 20℃，釜压 0.06MPa(表压)，当釜内混合液 PH=3.5 时，反应完全，得到含量 75%的 N-甲基吡啶盐溶液 2120kg；反应尾气与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气合并进入直径为 800mm 的季碱化填料吸收塔，吸收塔连接 3000L 的循环槽，循环槽内装有 1500kg 吡啶、甲醇、催化剂混合液，吡啶：甲醇：催化剂质量比为 1：0.8：0.001，催化剂为 KI，塔温为 50℃，塔压 0.1MPa(表压)，当循环槽内混合液 PH=6.0 时，反应完全，得到含量 65%的 N-甲基吡啶盐溶液 2000kg；季碱化反应后的多余尾气用 3.5%碳酸钾溶液在碱洗塔吸收提纯分离，接下来各步骤的处理与实施例 2 相同。

实施例 4：草甘膦尾气经 28%氢氧化钠溶液吸收后，与亚磷酸二甲酯合成工序中

产生的尾气合并进入直径为800mm的季碱化填料吸收塔,吸收塔连接3000L的循环槽,循环槽内装有1500kg吡啶、甲醇、催化剂混合液,吡啶:甲醇:催化剂质量比为1:0.6:0.001,催化剂为DMAP,塔温为55℃,塔压0.03MPa(表压),当循环槽内混合液PH=4.5时,反应完全,得到含量72%的N-甲基吡啶盐溶液2080kg;季碱化反应后的多余尾气用4%碳酸钠溶液在碱洗塔吸收提纯分离,接下来各步骤的处理与实施例1相同。

实施例5:草甘膦尾气经40%氢氧化钠溶液吸收后,与亚磷酸二甲酯合成工序中产生的尾气合并进行季碱化反应,得到含量72%的N-甲基吡啶盐溶液2080kg;季碱化反应后的多余尾气用3%碳酸钠溶液在碱洗塔吸收提纯分离,其它处理与实施例4相同。

实施例6:用气相色谱测得季碱化反应釜、循环槽内混合液中吡啶的含量小于0.5%时,季碱化反应完全;季碱化反应后的多余尾气用20%碳酸钾溶液碱洗,其它处理与实施例2相同。