[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 9/38 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710045215.5

[43] 公开日 2009 年 2 月 25 日

[11] 公开号 CN 101372495A

[22] 申请日 2007.8.23
[21] 申请号 200710045215.5
[71] 申请人 上海升联化工有限公司
地址 201416 上海市奉贤区柘林镇宅新路 59 号
共同申请人 周长结
[72] 发明人 周长结 梅建明
[74] 专利代理机构 上海世贸专利代理有限责任公司
代理人 叶克英
权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

双甘膦合成方法

[57] 摘要

本发明提供了一种双甘膦合成方法，包括如下步骤：a) 亚氨基二乙酸二钠盐水溶液用酸调节 pH 值至 2.0 ~ 2.5，冷却到 0 ~ 50℃，过滤，提取亚氨基二乙酸；b) 过滤亚氨基二乙酸后获得的母液，浓缩除水，再过滤；c) 步骤 b) 的母液，与步骤 a) 的亚氨基二乙酸二钠盐合并，循序循环套用；d) 将步骤 a) 获得的亚氨基二乙酸与硫酸、水、亚磷酸混合，加热至 110 ~ 140℃，在 3 ~ 9 小时内滴加甲醛，反应 1 ~ 3 小时，加水稀释，冷却，过滤，提取双甘膦；e) 将步骤 d) 提取双甘膦后的母液，再套用于步骤 d)。 本发明的方法，降低了废水产生量和原材料的消耗，提供了一种安全、高效，环境污染小、收率高、纯度高的合成双甘膦方法。

1．双甘膦合成方法，其特征在于，包括如下步骤：

a) 亚氨基二乙酸二钠盐水溶液用酸调节 pH 值至 2.0~2.5，冷却到 0~50℃，过滤，提取亚氨基二乙酸；

b) 过滤亚氨基二乙酸后获得的母液，浓缩除水，再过滤；

c) 步骤 b）的母液，与步骤 a)的亚氨基二乙酸二钠盐合并，按 a、b、c 循序循环套用；

d) 将步骤 a）获得的亚氨基二乙酸与硫酸、水、亚磷酸混合，加热至 110～140℃，在 3～9 小时内滴加甲醛，然后反应 1～3 小时，加水稀释，冷却，过滤，提取双甘膦；

e) 将步骤 d）提取双甘膦后的母液，再套用于步骤 d）。

2．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 d）中，加热至 115～130℃。

3．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 d）中，在 4～6 小时内滴加甲醛。

4．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 d）中，反应 1.5~2.5 小时。

5．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，稀释水与亚氨基二乙酸的比例为：50～200 克水：1 摩尔亚氨基二乙酸。

6．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，稀释水在保温结束后直接加入或冷却后再加入。

7．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 a）中，所说的亚氨基二乙酸二钠盐水溶液选自亚氨基二乙腈经氢氧化钠水溶液水解后得到的产物，或是二乙醇胺在氢氧化钠水溶液中经雷尼铜催化脱氢后得到的产物。

8．根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，亚氨基二乙酸的重量百

分比浓度在 10～30%之间。

9．根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，亚氨基二乙酸的重量百分比浓度在 20～25%之间。

10．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 a）中，酸化所用的酸是盐酸或硫酸。

11．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，用酸调节 pH 值至 pH 值为 2.0~2.2。

12．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 a）中，用盐酸酸化，冷却到 0～25℃，用硫酸酸化，冷却到 30～50℃。

13．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 b）中，提取亚氨基二乙酸后的母液，先用氢氧化钠及其水溶液或者亚氨基二乙酸二钠盐及其水溶液将 pH 值调节到 3～8 之间，在常压或减压下加热浓缩，浓缩温度在 60～120℃之间，浓缩后母液中亚氨基二乙酸的重量浓度控制在 15～25%之间。

14．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 b）中，过滤氯化钠时，温度为 0～100℃，过滤硫酸钠时，温度为 40～100℃。

15．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 d）中，各种原料的配比为：不套用时：

亚氨基二乙酸：硫酸：亚磷酸：甲醛的摩尔配比为：1：0.6~1.5：0.9~1.5：1.0~1.5。

16．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 d）中，各种原料的配比为：套用时：

亚氨基二乙酸：硫酸：亚磷酸：甲醛的摩尔配比为：1：0.00~0.1：0.9~1.5：1.0~1.5。

17．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，双甘膦合成所用的硫酸可以是浓硫酸或稀硫酸，重量浓度为 50～98%，亚磷酸的重量浓度为 70～

98%，甲醛的重量浓度为 25～50%。

18．根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，双甘膦的过滤在 60℃以下进行，过滤采用减压抽滤，再离心机甩干，或直接用离心机甩干。

双甘膦合成方法

技术领域

本发明涉及草甘膦中间体双甘膦的一种合成工艺。

背景技术

双甘膦化学名称为 N-膦酰甲基亚氨基二乙酸，是 IDA 法合成除草剂草甘膦的主要中间体。

目前，普遍采用的双甘膦的合成方法是，将亚氨基二乙酸二钠盐先用盐酸酸化得到亚氨基二乙酸盐酸盐和氯化钠，再在盐酸催化下与亚磷酸、甲醛反应得到双甘膦，或者将亚氨基二乙酸二钠盐与三氯化磷、甲醛反应得到双甘膦，这两种方法都能生产出质量很好的双甘膦，是目前双甘膦的主要生产方法。

但是采用这两种方法生产双甘膦时，每生产一吨双甘膦要产生 10 吨左右含甲醛和几乎饱和的氯化钠废水，处理困难。

发明内容

本发明的目的是提供一种双甘膦合成方法，以克服现有技术存在的上述缺陷。

本发明的双甘膦合成方法，其特征是，包括如下步骤：

a) 亚氨基二乙酸二钠盐水溶液用酸调节 pH 值至 2.0~2.5，生成亚氨基二乙酸与相对应酸的钠盐，冷却到 0~50℃，过滤，提取亚氨基二乙酸；

b) 过滤亚氨基二乙酸后获得的母液，浓缩除水，再过滤，收集相对应酸的钠盐；

c) 回收相对应酸的钠盐后的母液，再与步骤 a)的亚氨基二乙酸二钠盐合并，按 a、b、c 循序循环套用；

d) 将步骤 a）获得的亚氨基二乙酸与硫酸、水、亚磷酸混合，加热至 110～140℃，最好是 115～130℃，在 3～9 小时内，最好是 4～6 小时内滴

加甲醛，然后反应 1～3 小时，最好是 1.5~2.5 小时，加水稀释，冷却，过滤，提取双甘膦；

稀释水与亚氨基二乙酸的比例为：50～200 克水：1 摩尔亚氨基二乙酸，稀释水可以在保温结束后直接加入，也可以冷却后再加入；

e) 将步骤 d）提取双甘膦后的母液，再套用于步骤 d)；

在步骤 a）中，所说的亚氨基二乙酸二钠盐水溶液选自亚氨基二乙腈经氢氧化钠水溶液水解后得到的产物，或是二乙醇胺在氢氧化钠水溶液中经雷尼铜催化脱氢后得到的产物，其中亚氨基二乙酸的重量百分比浓度在 10～30%之间，最好是在 20～25%之间；

在步骤 a）中，酸化所用的酸可以是任何无机强酸，但最好是盐酸或硫酸，酸的用量与制备亚氨基二乙酸二钠盐时所用到的氢氧化钠的量有关；主要通过控制 pH 值来控制，pH 值为 2.0～2.5，最好为 2.0~2.2；

在步骤 a）中，冷却终点温度根据酸化采用的酸不同而不同，用盐酸酸化，冷却到 0～50℃之间都可以，最好在 0～25℃之间，用硫酸酸化，则最好冷却到 30～50℃之间；

在步骤 b）中，提取亚氨基二乙酸后的母液，可以先用氢氧化钠及其水溶液或者亚氨基二乙酸二钠盐及其水溶液将 pH 值调节到 3～8 之间，也可以不调节 pH 值，在常压或减压下加热浓缩，浓缩温度在 60～120℃之间，最好在 60～90℃之间，浓缩后母液中亚氨基二乙酸的重量浓度控制在 15～25%之间；

在步骤 b）中，相对应的钠盐根据酸化所采用的酸不同而异，用盐酸酸化则得到氯化钠，用硫酸酸化，则得到硫酸钠。提取亚氨基二乙酸后的母液浓缩之前如果没有调节 pH 值，浓缩好后，直接趁热过滤除去盐。如果液体在浓缩之前已经将 pH 值调节到 3～8 之间，过滤前可以冷却也可以不冷却，具体是过滤氯化钠时，温度可以在 0～100℃之间，过滤硫酸钠时温度可以在 40～100℃之间；

在步骤d）中，根据是否套用提取双甘膦后的母液，各种原料的配比有一定的变化：

不套用时：

亚氨基二乙酸：硫酸：亚磷酸：甲醛的摩尔配比为：1：0.6~1.5：0.9~1.5：1.0~1.5，最好为1：0.8~1.2：1.1~1.25：1.1~1.35；

套用时：

亚氨基二乙酸：硫酸：亚磷酸：甲醛的摩尔配比为：1：0.00~0.1：0.9~1.5：1.0~1.5，最好为1：0.00~0.05：1.0~1.15：1.1~1.35；

双甘膦合成所用的硫酸可以是浓硫酸或稀硫酸，重量浓度为50～98%，亚磷酸的重量浓度为70～98%，甲醛的重量浓度为25～50%；

双甘膦的过滤可以在60℃以下进行，过滤可以采用减压抽滤，再离心机甩干，也可以直接用离心机甩干。

本发明的方法，通过先提取亚氨基二乙酸，套用提取亚氨基二乙酸后的液体，回收无机盐，再合成双甘膦，并套用双甘膦合成母液，克服了目前合成双甘膦过程废水多的缺点，降低了原材料的消耗，提供了一种安全、高效，环境污染小、收率高、纯度高的合成双甘膦的新工艺。

具体实施方式

下面通过实施例来说明本发明，但本发明不局限于这些实施例。实施例中，如无特别说明，均为质量浓度。

实施例1

用硫酸酸化，亚氨基二乙酸的合成

a)亚氨基二乙酸二钠盐600g（含亚氨基二乙酸23%，质量），在搅拌下滴加重量浓度80%的硫酸，用精密pH试纸跟踪pH值的变化，直到pH值达到2.1，停止滴加硫酸，反应物冷却至35℃，减压抽滤，固体以100ml水洗涤两次，烘干，结果见表一；

b)上面试验所得到的滤液（含洗涤水）减压浓缩去总重量1/3的水，趁

热过滤掉硫酸钠，滤饼以 50ml 水洗一次，滤液与洗涤液合并用于下步试验。

c)由 b 所得的滤液全部加入到 600g 亚氨基二乙酸二钠盐（含亚氨基二乙酸 23%）中，在搅拌下滴加重量浓度 80%硫酸，用精密 pH 试纸跟踪 pH 值的变化，直到 pH 值达到 2.1，停止滴加硫酸，反应物冷却至 35℃，减压抽滤，固体以 100ml 水洗涤两次，烘干，结果见表一。

d)重复 b 与 c，共套用二十次，结果见表一。

实施例 2

用盐酸酸化，亚氨基二乙酸的合成

a)亚氨基二乙酸二钠盐 600g（含亚氨基二乙酸 23%），在搅拌下缓慢滴加 30%盐酸，用精密 pH 试纸跟踪 pH 值的变化，直到 pH 值达到 2.1，停止滴加盐酸，反应物冷却至 10℃，减压抽滤，固体以 100ml 水洗涤两次，烘干，结果见表二。

b)上面试验所得到的滤液（含洗涤水）减压浓缩去总重量 1/3 的水，趁热过滤掉氯化钠，滤饼以 50ml 水洗一次，得到滤液重，亚氨基二乙酸含量:。

c)由 b 所得的滤液全部加入到 600g 亚氨基二乙酸二钠盐（含亚氨基二乙酸 23%）中，在搅拌下缓慢滴加 30%盐酸，用精密 pH 试纸跟踪 pH 值的变化，直到 pH 值达到 2.1，停止滴加盐酸，反应物冷却至 10℃，减压抽滤，固体以 100ml 水洗涤两次，烘干，结果见表二。

d)重复 b 与 c，共套用二十次，结果见表二。

实施例 3

双甘膦的合成

a)在装有电磁搅拌、150℃温度计、回馏冷凝管、滴液漏斗的 1000ml 四口烧瓶中，加入 60 克水，搅拌下加入 200 克 98%浓硫酸、268.68 克亚氨基二乙酸（99%）、209.18 克 98%亚磷酸，搅拌加热至 130℃，控制内温 122℃缓慢匀速滴加 218.92 克 37%的甲醛，于 5 小时左右滴加完毕，然后保温 122℃2 小时，冷却至 90℃，加入 400 克水，冷却至 30℃，过滤，滤饼以

100ml 水洗涤两次，滤饼烘干，分析含量，结果见表三。

b) 在装有电磁搅拌、150℃温度计、回馏冷凝管、滴液漏斗的 1000ml 四口烧瓶中，加入由 a 所的的滤液，搅拌下加入 10 克 98%浓硫酸、268.68 克亚氨基二乙酸（99%）、175.71 克 98%亚磷酸，搅拌加热至 130℃，控制内温 115～130℃缓慢匀速滴加 218.92 克 37%的甲醛，于 5 小时左右滴加完毕，然后保温 115～130℃之间 2 小时，冷却至 90℃，加入 400 克水，冷却至 30℃，过滤，滤饼以 100ml 水洗涤两次，滤饼烘干，分析含量，结果见表三。

c)由 b 所得的滤液，按照 b 操作套用合成双甘膦，共套用 10 次，结果见表三。

表一：用硫酸酸化，亚氨基二乙酸合成试验结果

批号	亚氨基二乙酸二钠盐重量(g)	亚氨基二乙酸含量(%)	是否套用滤液	亚氨基二乙酸重量(g)	亚氨基二乙酸含量(%)	收 率(%)
1	600	23	否	111.5	99.5	80.39
2	600	23	是	133.2	99.3	95.84
3	600	23	是	138.5	99.1	99.46
4	600	23	是	139.5	99.0	100.08
5	600	23	是	138.7	99.3	99.80
6	600	23	是	139.9	98.6	99.96
7	600	23	是	139.3	98.5	99.42
8	600	23	是	139.3	98.6	99.53
9	600	23	是	139.8	98.4	99.68
10	600	23	是	139.5	98.8	99.87
11	600	23	是	138.6	99.2	99.63
12	600	23	是	139.2	98.6	99.46
13	600	23	是	138.9	98.9	99.55
14	600	23	是	138.4	99.0	99.29

15	600	23	是	138.9	98.7	99.34
16	600	23	是	138.5	98.2	98.55
17	600	23	是	138.8	97.8	98.37
18	600	23	是	138.9	97.6	98.23
19	600	23	是	138.7	98.0	98.50
20	600	23	是	138.6	97.5	97.92
21	600	23	是	138.5	97.3	97.65

表二：用盐酸酸化，亚氨基二乙酸合成试验结果

批号	亚氨基二乙酸二钠盐重量(g)	亚氨基二乙酸含量(%)	是否套用滤液	亚氨基二乙酸重量(g)	亚氨基二乙酸含量(%)	收率(%)
1	600	23	否	110.3	99.4	79.45
2	600	23	是	130.2	99.6	93.97
3	600	23	是	138.4	99.6	99.89
4	600	23	是	138.3	99.2	99.42
5	600	23	是	138.4	99.4	99.69
6	600	23	是	138.9	99.6	100.25
7	600	23	是	138.3	99.5	99.72
8	600	23	是	138.7	99.0	99.50
9	600	23	是	139.4	98.7	99.70
10	600	23	是	139.3	98.9	99.83
11	600	23	是	139.4	98.8	99.80
12	600	23	是	139.1	98.7	99.49
13	600	23	是	138.7	99.0	99.50
14	600	23	是	139.4	98.4	99.40
15	600	23	是	139.1	98.6	99.39
16	600	23	是	139.5	98.3	98.37
17	600	23	是	138.3	98.5	98.71
18	600	23	是	138.6	98.6	99.03

19	600	23	是	138.3	98.3	98.51
20	600	23	是	138.5	98.2	98.56
21	600	23	是	138.4	97.8	98.08

表三：双甘膦合成试验结果

编号	亚氨基二乙酸(99%)，g	亚磷酸(98%)，g	硫酸(98%)，g	甲醛(37%)，g	母 液套用	双甘膦		
						重量 g	含量 %	收率 %
1	268.68	209.18	200.00	218.92	否	417.98	98.32	90．52
2	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	454.65	98.53	98.67
3	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	450.06	99.20	98.34
4	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	449.90	98.61	97.72
5	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	450.86	98.36	97.68
6	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	447.42	98.74	97.31
7	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	443.11	98.82	96.45
8	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	443.77	98.54	96.32
9	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	438.66	98.86	95.52
10	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	435.55	98.20	94.21
11	268.68	175.71	10.00	218.92	套用	434.22	97.78	93.52