



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105541906 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201610022728.3

(22)申请日 2016.01.14

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105541906 A

(43)申请公布日 2016.05.04

(73)专利权人 江苏七洲绿色化工股份有限公司  
地址 215621 江苏省苏州市张家港市乐余  
镇工业集中区

(72)发明人 姜宇华 周炜 栾小兵 周彬  
韩士芳

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103  
代理人 孙仿卫 汪青

(51)Int.Cl.  
C07F 9/30(2006.01)

(56)对比文件

CN 103483379 A,2014.01.01,说明书第  
[0015]-[0025]段.

CN 103827127 A,2014.05.28,说明书第3页  
第[0043]段,实施例4.

CN 103819503 A,2014.05.28,第2页第  
[0007]段、第3页第[0016]段,实施例1.

审查员 李瑶

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种草铵膦的纯化方法

(57)摘要

本发明涉及一种草铵膦的纯化方法,将草铵膦盐酸盐粗品溶解在溶剂中,然后加入氨基酸和碱进行反应,调节pH为7~10,减压蒸馏脱除部分所述的溶剂,然后过滤除去氯化铵和其他不溶物;向反应液中加入酸进行反应,调节pH为1~4.5,然后经过滤、烘干得到草铵膦酸;将草铵膦酸溶解在溶剂中,然后通入氨气进行成盐反应,析出草铵膦固体,然后经过滤、烘干得到高纯度的草铵膦。本发明的纯化工序避免使用难除去的脂肪族胺和高危险性的环氧乙烷、环氧丙烷,步骤简单,得到的草铵膦中无机盐含量低,纯度高、产率高,且安全性高,工艺过程以水或醇为溶剂,用氨水和无机碱进行中和反应,符合环保性和经济性原则,具有很好的工业化前景。

1. 一种草铵膦的纯化方法,其特征在于:包括如下步骤:

步骤(1)、将草铵膦盐酸盐粗品溶解在溶剂中,然后加入氨基酸和碱,调节pH为8~9,反应0.5~1.5h,减压蒸馏脱除部分所述的溶剂,然后过滤除去氯化铵和其他不溶物;其中,所述的碱为选自氨水、NaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中的一种或几种;

步骤(2)、向步骤(1)的反应液中加入酸进行反应,调节pH为1~5,然后经过滤、烘干得到草铵膦酸;其中,所述的酸为选自浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸、甲酸、乙酸中的一种或几种;

步骤(3)、将步骤(2)得到的草铵膦酸溶解在溶剂中,然后通入氨气进行成盐反应,析出草铵膦固体,然后经过滤、烘干得到高纯度的草铵膦。

2. 根据权利要求1所述的草铵膦的纯化方法,其特征在于:所述的草铵膦盐酸盐粗品的纯度为70%~90%。

3. 根据权利要求1所述的草铵膦的纯化方法,其特征在于:步骤(1)中,所述的溶剂为水、醇或者水与醇的混合溶剂。

4. 根据权利要求3所述的草铵膦的纯化方法,其特征在于:所述的醇为甲醇或乙醇。

5. 根据权利要求1所述的草铵膦的纯化方法,其特征在于:步骤(1)中,所述的氨基酸与所述的草铵膦盐酸盐的投料摩尔比为0.05~0.1:1。

6. 根据权利要求1所述的草铵膦的纯化方法,其特征在于:步骤(3)中,所述的溶剂为水、醇或者水与醇的混合溶剂。

7. 根据权利要求6所述的草铵膦的纯化方法,其特征在于:步骤(3)中,所述的溶剂为质量比为1:9~19的水与甲醇的混合溶剂。

8. 根据权利要求1所述的草铵膦的纯化方法,其特征在于:步骤(1)中,所述的反应温度为10~50℃;步骤(2)中,所述的反应温度为10~50℃;步骤(3)中,进行所述的成盐反应的温度为10~50℃,反应时间为0.5~2h。

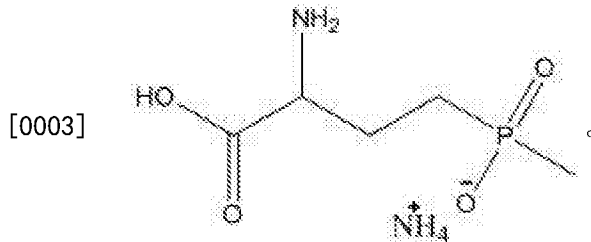
## 一种草铵膦的纯化方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化学品的纯化方法,具体涉及一种草铵膦的纯化方法。

### 背景技术

[0002] 草铵膦属于灭生性触杀除草剂,具有高效、低毒、低残留和安全的特点,其速效性介于百草枯与草甘膦之间,广泛应用于农业生产中,草铵膦的结构式如下:



[0004] 草铵膦盐酸盐粗品中含有大量的氯化铵等无机盐副产物并产生粘稠有机杂质,国内也有草铵膦盐酸盐纯化工艺研究的相关报道,如专利CN103819503提到了先将草铵膦盐酸盐氨化成盐,然后同二氧化碳得到草铵膦酸,该工艺在反应过程中引入了碳酸氢铵,到最终产品中需要通过加热分解来除去,容易导致产品质量下降,而且二氧化碳用量大,利用率低。专利CN201110160129将草铵膦盐酸盐依次经过酯化反应,水解反应和与环氧乙烷的中和反应得到草铵膦酸,最后通氨气得到草铵膦铵盐,该工艺路线长,消耗大,收率低,在中和反应中用到环氧乙烷,其操作危险系数大,成本高。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种绿色环保、成本低的草铵膦的纯化方法,并且得到的草铵膦的纯度高、产率高。

[0006] 为解决以上技术问题,本发明采用如下技术方案:

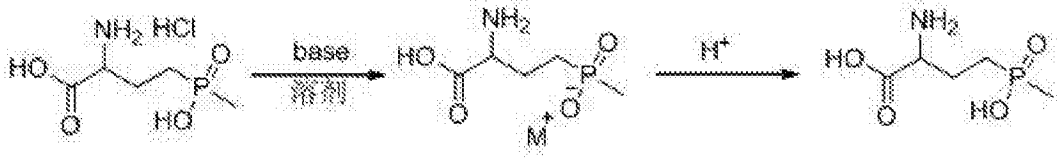
[0007] 一种草铵膦的纯化方法,包括如下步骤:

[0008] 步骤(1)、将草铵膦盐酸盐粗品溶解在溶剂中,然后加入氨基酸和碱,调节pH为7~10,反应0.5~1.5h,减压蒸馏脱除部分所述的溶剂,然后过滤除去氯化铵和其他不溶物;

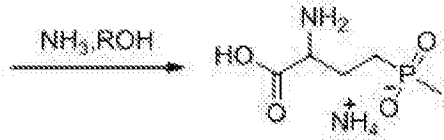
[0009] 步骤(2)、向步骤(1)的反应液中加入酸进行反应,调节pH为1~5,然后经过滤、烘干得到草铵膦酸;

[0010] 步骤(3)、将步骤(2)得到的草铵膦酸溶解在溶剂中,然后通入氨气进行成盐反应,析出草铵膦固体,然后经过滤、烘干得到高纯度的草铵膦。

[0011] 上述反应过程的反应式为:



[0012]



[0013] 优选地,所述的草铵膦盐酸盐粗品的纯度为70%~90%。

[0014] 优选地,步骤(1)中,所述的草铵膦盐酸盐粗品与所述的溶剂的投料质量比为1:0.5~1.5。

[0015] 优选地,步骤(1)中,所述的溶剂为水、醇或者水与醇的混合溶剂。

[0016] 进一步优选地,所述的醇为甲醇或乙醇。

[0017] 优选地,步骤(1)中,所述的氨基酸与所述的草铵膦盐酸盐的投料摩尔比为0.05~0.1:1。

[0018] 具体地,本发明中的氨基酸包括甘氨酸、丝氨酸、苯丙氨酸等天然或人工合成的氨基酸。

[0019] 优选地,步骤(1)中,所述的碱为选自氨水、NaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中的一种或几种。

[0020] 进一步优选地,步骤(1)中,所述的碱为氨水或NaOH。

[0021] 优选地,步骤(1)中,部分所述的溶剂的质量为所述的溶剂的投料质量的20~40%。

[0022] 优选地,步骤(2)中,所述的酸为选自浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸、甲酸、乙酸中的一种或几种。

[0023] 优选地,步骤(3)中,所述的溶剂为水、醇或者水与醇的混合溶剂。

[0024] 进一步优选地,步骤(3)中,所述的溶剂为质量比为1:9~19的水与甲醇的混合溶剂。

[0025] 优选地,步骤(1)中,所述的反应温度为10~50℃;步骤(2)中,所述的反应温度为10~50℃;步骤(3)中,进行所述的成盐反应的温度为10~50℃,反应时间为0.5~2h。

[0026] 优选地,步骤(3)中,所述的氨气的通气流量为40~50kg/h。

[0027] 优选地,步骤(3)中,所述的草铵膦酸与所述的溶剂的投料质量比为1:1.5~2.5。

[0028] 由于以上技术方案的实施,本发明与现有技术相比具有如下优势:

[0029] 本发明的纯化工艺避免使用难除去的脂肪族胺和高危险性的环氧乙烷、环氧丙烷,步骤简单,得到的草铵膦中无机盐含量低,纯度高、产率高,且安全性高,工艺过程以水或醇为溶剂,用氨水和无机碱进行中和反应,符合环保性和经济性原则,具有很好的工业化前景。并且,本发明通过添加氨基酸来进行提纯,提纯效率和产品纯度更高,提纯时间大大缩短。

## 具体实施方式

[0030] 以下结合具体实施例对本发明做进一步详细说明。应理解,这些实施例是用于说明本发明的基本原理、主要特征和优点,而本发明不受以下实施例的限制。实施例中采用的实施条件可以根据具体要求做进一步调整,未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。未经注明,“%”为质量百分数,比值为质量比。

[0031] 实施例1

[0032] 将80克草铵膦盐酸盐粗品(纯度约80%)加入到100克水中,在常温下加2.4克甘氨酸和30克氨水,调节pH值至8,加热反应1小时,减压蒸馏脱除30克水,过滤除去氯化铵和其他不溶物,然后加入30克浓盐酸调节pH值至1,结晶,过滤,烘干得到类白色固体52克,产率98%,纯度97%。

[0033] 实施例2

[0034] 将80克草铵膦盐酸盐粗品(纯度约80%)加入到100克甲醇和水的混合溶剂(1:1)中,在常温下加入3.4克丝氨酸和15克氢氧化钠,调节pH值至9,加热反应1小时,减压蒸馏脱除30克混合溶剂,过滤除去氯化铵和其他不溶物,然后滴加14克浓硫酸调节pH=1,结晶,过滤,甲醇洗涤,烘干得到类白色固体51克,产率96%,纯度98%。

[0035] 实施例3

[0036] 将80克草铵膦盐酸盐粗品(纯度约80%)加入到100克水中,在常温下加2.4克甘氨酸和30克碳酸钾调节pH值至7,加热反应1小时,减压蒸馏脱除30克水,过滤除去氯化铵和其他不溶物,滴加甲酸调节pH=3,结晶,过滤,烘干得到类白色固体48克,产率90%,纯度97%。

[0037] 实施例4

[0038] 将80克草铵膦盐酸盐粗品(纯度约80%)加入到100克乙醇和水的混合溶剂(1:1)中,加入2.4克甘氨酸和15克碳酸钠调节pH=10,加热反应1小时,减压蒸馏脱除30克混合溶剂,过滤除去氯化铵和其他不溶物,在50℃下滴加浓盐酸调节pH值至5,结晶,过滤,烘干得到类白色固体45克,产率85%,纯度98%。

[0039] 对比例1

[0040] 将80克草铵膦盐酸盐粗品(纯度约80%)加入到100克水中,在常温下加30克氨水,调节pH值至8,加热反应1小时,减压蒸馏脱除30克水,过滤除去氯化铵和其他不溶物,然后加入30克浓盐酸调节pH值至1,结晶,过滤,烘干得到类白色固体48克,产率90%,纯度94%。

[0041] 对比例2

[0042] 将80克草铵膦盐酸盐粗品(纯度约80%)加入到100克水中,在常温下加氨水调节pH值至8,反应2小时,减压蒸馏脱除30克水,过滤除去氯化铵和其他不溶物;然后加入30克浓盐酸调节pH值至1,结晶1小时,过滤,烘干得到类白色固体50克,产率94%,纯度95%。

[0043] 实施例5

[0044] 将上述工艺得到的100克草铵膦酸悬浮于200克甲醇中,在常温下以50kg/h的流量通入氨气1小时,过滤,洗涤,烘干得到102克草铵膦铵盐,产率93.5%,纯度90%。

[0045] 实施例6

[0046] 将上述工艺得到的100克草铵膦酸悬浮于200克乙醇/水(90:10)中,在常温下以50kg/h的流量通入氨气1小时,过滤,洗涤,烘干得到104克草铵膦铵盐,产率96%,纯度99%。

[0047] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明

---

精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。