(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104098602 B
(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410321368.8

(22)申请日 2014.07.08

(73)专利权人 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 吴传隆 秦岭 李欧 胡欣
丁永良 李珍名 郑道敏

(74)专利代理机构 北京汇泽知识产权代理有限公司 11228
代理人 朱振德

(51)Int.Cl.
C07F 9/38(2006.01)
C25B 3/00(2006.01)

审查员 王建芳

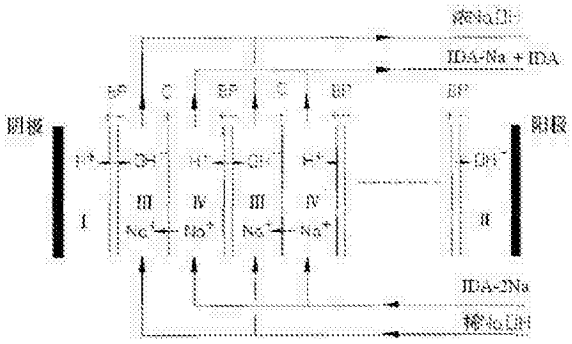
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种双甘膦的节能清洁生产方法

(57)摘要

本发明公开了一种双甘膦的节能清洁生产方法，包括以下步骤：1）以亚氨基二乙腈反应液为原料，通过碱水解得到亚氨基二乙酸二盐水溶液；2）亚氨基二乙酸二盐水溶液进入双极膜电渗析系统进行双极膜电渗析处理，盐室控制pH=3.0~4.0得到亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液；3）亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液加酸酸化，然后与亚磷酸和甲醛反应制得双甘膦。本发明无需将亚氨基二乙腈、亚氨基二乙酸进行分离纯化，通过“一锅煮”一次分离得到双甘膦，避免了亚氨基二乙腈和亚氨基二乙酸纯化过程中的损失、废水的排放，提高了收率；同时本发明的双极膜电渗析处理方法无需稀释料液，能减少无机盐生成量，也大幅降低了电耗。



CN 104098602 B

1.一种双甘膦的生产方法，其特征在于：包括以下步骤：

1)以亚氨基二乙腈反应液为原料，通过碱水解得到亚氨基二乙酸二盐水溶液；

2)将步骤 1)得到的亚氨基二乙酸二盐水溶液进入双极膜电渗析系统进行双极膜电渗析处理，盐室控制 pH=3.0~4.0 得到亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液，碱室得到碱溶液；

3)将步骤 2)得到的亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液加酸酸化，然后与亚磷酸和甲醛反应制得双甘膦。

2.根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤 1)中，亚氨基二乙腈反应液是以羟基乙腈为原料，经氨化后的反应混合物；亚氨基二乙腈反应液碱水解后再进行排氨和脱色处理得到亚氨基二乙酸二盐水溶液。

3.根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤 1)中，亚氨基二乙腈反应液碱水解所用的碱为氢氧化钠，亚氨基二乙腈与氢氧化钠的投料摩尔比为 1:2.0～3.0，反应温度为 40～100℃，反应时间为 30~240min。

4.根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤 2)中，碱室得到的碱溶液循环套用至亚氨基二乙腈反应液的碱水解步骤。

5.根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤 2)中，亚氨基二乙酸二盐水溶液先过滤除去微米、亚微米及大分子杂质，再进入双极膜电渗析系统进行双极膜电渗析处理。

6.根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤 2)中，双极膜电渗析系统一侧及另外一侧分别设有内置阴极的阴极室(Ⅰ)和设有内置阳极的阳极室(Ⅱ)，阴极室和阳极室之间设有膜对，一膜对由相互间隔的一双极膜(BP)和一阳离子交换膜(C)组成，所述膜对双极膜和阳离子交换膜的相对位置是双极膜的阳极位于阴极方向，双极膜的阴极位于阳极方向，两张双极膜之间设有一张阳离子交换膜，所述的膜对双极膜的阴极方向和阳离子交换膜构成碱室(Ⅲ)，阳离子交换膜和双极膜阳极方向构成盐室(Ⅳ)。

7.根据权利要求6所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤2)中，双极膜电渗析处理是在盐室中通入亚氨基二乙酸二盐水溶液，碱室中通入水或稀的碱溶液，阴极和阳极通入直流电。

8.根据权利要求 1 所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤 2)中，盐室控制 pH=3.6 得到亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液。

9.根据权利要求1所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤3)中，亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液加氯化氢酸化，将亚氨基二乙酸一盐和亚氨基二乙酸的总摩尔量计为亚氨基二乙酸的摩尔量，物料的摩尔比为：亚氨基二乙酸:氯化氢:亚磷酸:甲醛=1:1~2:1~1.5:1~2.0，反应温度为 108~115℃，反应时间为 3~8h，反应完成后冷却结晶，过滤得到双甘膦，母液循环套用。

10.根据权利要求 9 所述的双甘膦的生产方法，其特征在于：所述步骤 3)中，加入三氯化磷，由三氯化磷水解为氯化氢和亚磷酸。

一种双甘膦的节能清洁生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双甘膦的生产方法，具体涉及一种双甘膦的节能清洁生产方法。

背景技术

[0002] 双甘膦是制备一种广谱除草剂草甘膦的中间体，草甘膦化学名称为N-膦酰基甲基甘氨酸，因其具有良好的内吸收传导性，对多种深根恶性杂草的防治非常有效，近年来销售逐步增加，在世界销售最大的50个农药品种中独占鳌头，市场规模超百亿美元，已经在全世界130多个国家登记和大量使用。

[0003] 目前，以亚氨基二乙腈为原料，用氢氧化钠水解、酸化为亚氨基二乙酸，再与亚磷酸、甲醛反应制备双甘膦，是主流的双甘膦生产工艺路线。但是，现有的双甘膦工业生产方法存在以下缺陷：

[0004] 1、现有的工业生产方法在生产过程中需要分别纯化亚氨基二乙腈和亚氨基二乙酸，导致固液分离次数太多，操作与分离过程复杂，并且亚氨基二乙腈和亚氨基二乙酸在纯化过程中有较大损失，三废量大，收率低，难以达到清洁生产的目的。

[0005] 2、亚氨基二乙腈无论是酸水解还是碱水解制备亚氨基二乙酸，最终将会产生大量的无机盐，并且亚氨基二乙酸的收率只有87%～93%(以亚氨基二乙腈计)。曾小君在《双极性电渗析膜在亚氨基二乙酸制备中的应用》(精细化工，2002第4期)和公开号为CN101781224A的专利提出了利用双极膜电渗析技术生产亚氨基二乙酸，该方法是利用亚氨基二乙酸二钠盐水溶液为原料，经过双极膜电渗析，分别得到亚氨基二乙酸和氢氧化钠，该生产方法是最清洁的生产工艺。但是，由于亚氨基二乙酸在水中的溶解度只有3克左右，因此需将亚氨基二乙酸二钠盐进行大量的稀释，导致双极膜电渗析的膜处理量降低，膜的需求量增加，必然增加投资，并且亚氨基二乙酸在后期的纯化需要蒸出大量的水。再者，在对亚氨基二乙酸二钠盐进行双极膜电渗析处理时，前期转化用时较短、电耗较低，后期转化用时比较长、电耗较高，亚氨基二乙酸二钠盐直接转化为亚氨基二乙酸虽然属于清洁生产工艺，但是整个工艺能耗较高，因此该方法工业化难以实施。

发明内容

[0006] 有鉴于此，本发明的目的在于提供一种双甘膦的节能清洁生产方法，既能大大减少副产无机盐的生成，提高双甘膦的收率，又能节能降耗，降低生产成本。

[0007] 为达到上述目的，本发明提供如下技术方案：

[0008] 本发明的双甘膦的节能清洁生产方法，包括以下步骤：

[0009] 1)以亚氨基二乙腈反应液为原料，通过碱水解得到亚氨基二乙酸二盐水溶液；

[0010] 2)将步骤1)得到的亚氨基二乙酸二盐水溶液进入双极膜电渗析系统进行双极膜电渗析处理，盐室控制pH=3.0~4.0得到亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液，碱室得到碱溶液；

[0011] 3)将步骤2)得到的亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液加酸酸化，然后

与亚磷酸和甲醛反应制得双甘膦。

[0012] 进一步，所述步骤1)中，亚氨基二乙腈反应液是以羟基乙腈为原料，经氨化后的反应混合物；亚氨基二乙腈反应液碱水解后再进行排氨和脱色处理得到亚氨基二乙酸二盐水溶液。

[0013] 进一步，所述步骤1)中，亚氨基二乙腈反应液碱水解所用的碱为氢氧化钠，亚氨基二乙腈与氢氧化钠的投料摩尔比为1:2.0～3.0，反应温度为40～100℃，反应时间为30~240min。

[0014] 进一步，所述步骤2)中，碱室得到的碱溶液循环套用至亚氨基二乙腈反应液的碱水解步骤。

[0015] 进一步，所述步骤2)中，亚氨基二乙酸二盐水溶液先过滤除去微米、亚微米及大分子杂质，再进入双极膜电渗析系统进行双极膜电渗析处理。

[0016] 进一步，所述步骤2)中，双极膜电渗析系统一侧及另外一侧分别设有内置阴极的阴极室(Ⅰ)和设有内置阳极的阳极室(Ⅱ)，阴极室和阳极室之间设有膜对，一膜对由相互间隔的一双极膜(BP)和一阳离子交换膜(C)组成，所述膜对双极膜和阳离子交换膜的相对位置是双极膜的阳极位于阴极方向，双极膜的阴极位于阳极方向，两张双极膜之间设有一张阳离子交换膜，所述的膜对双极膜的阴极方向和阳膜构成碱室(Ⅲ)，阳膜和双极膜阳极方向构成盐室(Ⅳ)。

[0017] 进一步，所述步骤2)中，双极膜电渗析处理是在盐室中通入亚氨基二乙酸二盐水溶液，碱室中通入水或稀的碱溶液，阴极和阳极通入直流电。

[0018] 进一步，所述步骤2)中，盐室控制pH=3.6得到亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液。

[0019] 进一步，所述步骤3)中，亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液加氯化氢酸化，将亚氨基二乙酸一盐和亚氨基二乙酸的总摩尔量计为亚氨基二乙酸的摩尔量，物料的摩尔比为：亚氨基二乙酸:氯化氢:亚磷酸:甲醛=1:1~2:1~1.5:1~2.0，反应温度为108~115℃，反应时间为3~8h，反应完成后冷却结晶，过滤得到双甘膦，母液循环套用。

[0020] 进一步，所述步骤3)中，加入三氯化磷，由三氯化磷水解为氯化氢和亚磷酸。

[0021] 本发明的有益效果在于：

[0022] 1)本发明以亚氨基二乙腈反应液为原料，反应过程中无需将亚氨基二乙腈、亚氨基二乙酸进行分离纯化，通过“一锅煮”一次分离得到双甘膦，避免了亚氨基二乙腈和亚氨基二乙酸纯化过程中的损失、废水的排放，提高了亚氨基二乙腈、亚氨基二乙酸和双甘膦的收率，本发明方法制备的双甘膦产品分析含量可达98.5%以上，对羟基乙腈收率可达85%以上。

[0023] 2)本发明在进行双极膜电渗析处理时通过控制pH=3.0~4.0将亚氨基二乙酸二盐转化为亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液，再将亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液加酸酸化为亚氨基二乙酸；该方法无需稀释，不会析出亚氨基二乙酸，能减少70%左右的无机盐生成量，同时也大幅降低了电耗；如表1所示，该方法与将亚氨基二乙酸二盐直接转化为亚氨基二乙酸或只转化为亚氨基二乙酸一盐相比，该方法是减少无机盐生成量节约的成本与电耗成本相比的最优值，能达到最佳的经济效益。

表1 生产亚氨基二乙酸的经济效益比较

（以每生产1000g亚氨基二乙酸计）

[0024]

生产方法	电耗成本（元）	减少无机盐生成量	减少无机盐生成量节约的成本（元）	经济效益（元）
方法1	50	50%	50	0
方法2	60	70%	70	+10
方法3	120	100%	100	-20

[0025] 注：减少无机盐生成量节约的成本由减少了后续的酸化、无机盐回收以及亚氨基二乙酸的损失综合计算。

[0026] 方法1：利用双极膜电渗析将亚氨基二乙酸二盐转化为亚氨基二乙酸一盐（控制pH=4.5为双极膜电渗析终点），再将加酸酸化为亚氨基二乙酸。

[0027] 方法2：利用双极膜电渗析将亚氨基二乙酸二盐转化为亚氨基二乙酸一盐与亚氨基二乙酸的混合溶液（控制pH=3.6为双极膜电渗析终点），再加酸酸化为亚氨基二乙酸。

[0028] 方法3：利用双极膜电渗析将亚氨基二乙酸二盐直接转化为亚氨基二乙酸（控制pH=2.2为双极膜电渗析终点）。

[0029] 3)本发明在双极膜电渗析中得到的碱溶液可以循环使用，分离双甘膦后的母液可以循环套用，节约了双甘膦的生产成本。

附图说明

[0030] 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：

[0031] 图1为本发明实施例1中双极膜电渗析处理的工艺流程图。

具体实施方式

[0032] 下面将结合附图，对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0033] 实施例1

[0034] 制备亚氨基二乙腈反应液：在重量百分比浓度为55%的羟基乙腈中加入三氧化二铝，其加入量为羟基乙腈重量的0.5%，在室温下搅拌混合均匀后用稀硫酸酸化到pH值为5，预热到50℃；将重量百分比浓度为25%的氨水预热到170℃；分别用计量泵进入连续反应器，羟基乙腈流量为2m^3/h，反应温度控制为120℃～130℃，反应压力为0.5Mpa，物料在反应器中停留时间为0.5分钟；反应器出口反应混合液极冷至100℃，得到亚氨基二乙腈反应液，经分析其中亚氨基二乙腈含量为310g/L，羟基乙腈的含量为30g/L，氨三乙腈的含量为10g/L，氨基乙腈的含量为1g/L，氨的含量为5g/L，亚氨基二乙腈的收率为94.7%。

[0035] 制备亚氨基二乙酸二钠盐水溶液：在3000毫升的四口圆底烧瓶中加入1853.5克10%浓度的氢氧化钠水溶液，预热至35℃，然后慢慢滴加上述亚氨基二乙腈反应液606毫升（亚氨基二乙腈与氢氧化钠的投料摩尔比为1:2.4），滴加温度不超过45℃，加料完毕后，升

温至55℃，保温2小时，然后在负压的条件下进行排氨和蒸水；经过排氨后料液中氨的含量低于100ppm，然后所获得的除氨溶液以20L/h的流速通过纳滤膜，获得亚氨基二乙酸二钠盐水溶液2394g，为淡黄色液体，经过分析，其中亚氨基二乙酸二钠的含量为14.02%，亚氨基二乙酸二钠的收率为98.23%(以亚氨基二乙腈计)，亚氨基二乙腈的转化率大于99.9%，料液的pH为13.5。

[0036] 上述亚氨基二乙酸二钠盐水溶液进入双极膜电渗析系统进行双极膜电渗析处理；双极膜电渗析处理的工艺流程如图1所示，双极膜电渗析系统一侧及另外一侧分别设有内置阴极的阴极室(Ⅰ)和设有内置阳极的阳极室(Ⅱ)，阴极室和阳极室之间设有膜对，一膜对由相互间隔的一双极膜(BP)和一阳离子交换膜(C)组成，所述膜对双极膜和阳离子交换膜的相对位置是双极膜的阳极位于阴极方向，双极膜的阴极位于阳极方向，两张双极膜之间设有一张阳离子交换膜，所述的膜对双极膜的阴极方向和阳膜构成碱室(Ⅲ)，阳膜和双极膜阳极方向构成盐室(Ⅳ)；在盐室中通入亚氨基二乙酸二钠盐水溶液，碱室中通入质量分数为0.4%的氢氧化钠溶液，阴极和阳极通入直流电；盐室中的pH控制在3.6为电渗析终点，分析盐室中的亚氨基二乙酸一钠盐和亚氨基二乙酸，其收率大于99%，盐室中的亚氨基二乙酸的质量分数为17.8%，碱室中的氢氧化钠质量分数为7.1%。

[0037] 将上述盐室中得到的亚氨基二乙酸一钠盐和亚氨基二乙酸混合水溶液中滴加276.8克(1.96摩尔)三氯化磷(97%)，滴加过程中保持在40℃，滴加完毕后升温，110℃条件下开始滴加37%的甲醛水溶液221克(2.73摩尔)，3小时内滴加完毕，然后保温反应2小时。反应完成后，将反应液降温至10℃，搅拌1小时后抽滤，得到的固体用少量的水洗，得到含量为98.5%的双甘膦411.6克(1.786摩尔)，对羟基乙腈的折百收率为85.9%。

[0038] 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。

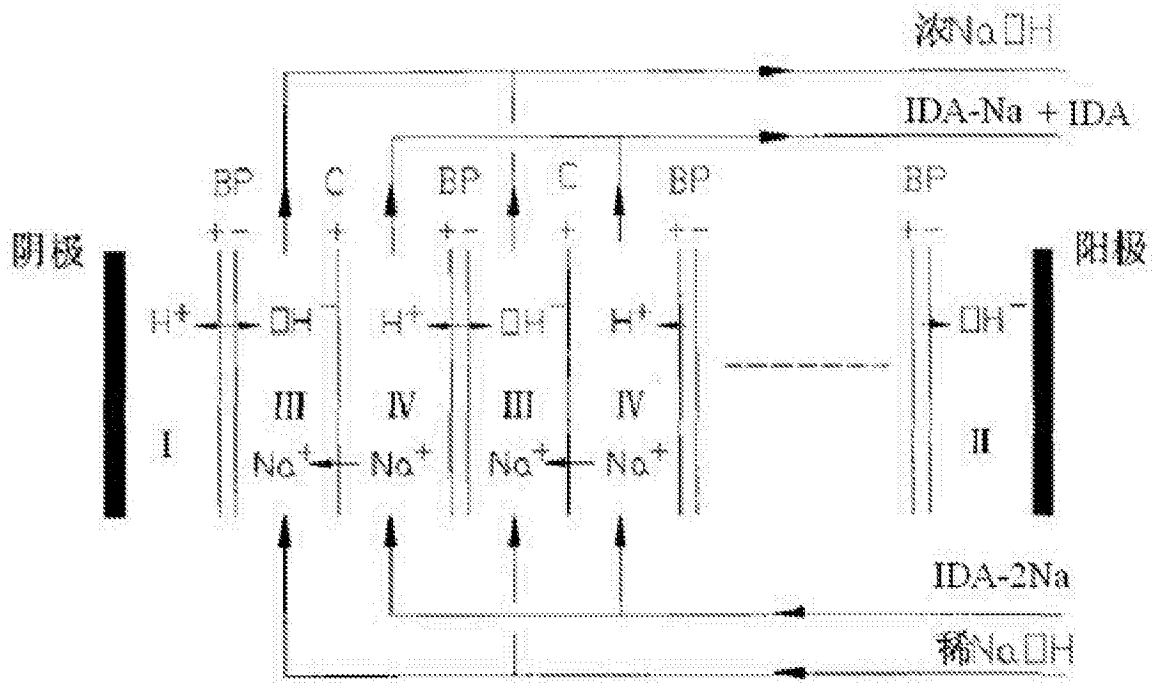

浓NaOH
IDA-Na + IDA
BP
C
BP
C
BP
BP
阴极
阳极
H+
OH-
H+
OH-
H+
OH-
III
IV
III
IV
II
I
Na+
Na+
Na+
Na+
IDA-2Na
稀NaOH

图1