

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01807900.8

C07F 9/38

C02F 1/04

C02F 1/66

C02F 1/74

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214037C

[22] 申请日 2001.4.13 [21] 申请号 01807900.8

[30] 优先权

[32] 2000.4.14 [33] US [31] 60/197,178

[86] 国际申请 PCT/US2001/012211 2001.4.13

[87] 国际公布 WO2001/079214 英 2001.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.11

[71] 专利权人 美国陶氏益农公司

地址 美国印第安纳州

[72] 发明人 S·G·菲利普斯

审查员 欧 存

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 膦酰基甲基亚氨基二乙酸工艺中氯化物的去除

[57] 摘要

本发明涉及通过蒸发结晶碱中和盐水从 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸工艺废物中以氯化钠的形式选择性分离氯化物的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种去除并回收 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸 (PMIDA) 工艺废物流中的 NaCl 的方法, 其特征在于将废物流用 NaOH 中和至 pH 值大约为 7, 在大气压或低于大气压的压力下, 在温度 40 到 130°C 之间将中和后的废物流中的水蒸发掉, 直至 NaCl 沉淀, 在温度 35 到 110°C 之间过滤沉淀, 使 NaCl 从滤液中分离, 并用盐水洗涤 NaCl。
5
2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述水在 60 至 100°C 之间的温度下被蒸发。
10
3. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中, 所述 NaCl 在 60 至 90°C 之间的温度下被过滤。
4. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述 NaCl 在 35°C 至 60°C 之间的温度下用盐水洗涤。
15
5. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 在洗涤用盐水中的 NaCl 的浓度与滤液中的浓度一致。
20
6. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述洗涤盐水循环到被中和的废物流中。
7. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述滤液进一步用空气氧化法或焚烧法进行处理。
25

膦酰基甲基亚氨基二乙酸工艺中氯化物的去除

本发明涉及一种有效去除或回收 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸工艺废物中的氯化物的方法。更典型的，本发明包括用氢氧化钠 (NaOH) 中和废物流，以及蒸发结晶氯化钠。

- 5 在除草剂甘草膦的商业化制造中，通过与盐酸 (HCl)、亚磷酸 (H_3PO_3) 和甲醛 (CH_2O) 反应，或通过与三氯化磷 (PCl_3)、NaOH 和 CH_2O 反应，将亚氨基二乙酸 (IDA) 转化为 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸 (PMIDA)。此步骤产生的工艺废物按常规用深井注射法处理。因为该废物流的高氯含量及大的体积，其他可供选择的更环保的废物
- 10 处理法，例如湿空气氧化法或热焚烧法因经济原因而无法应用。一种减少 PMIDA 废物流中腐蚀性氯的含量及总水相废物的体积的方法是迫切需要的，以便其他的处理方法成为经济上可行的方法。

- 现在已经发现，可以通过用 NaOH 中和废物流及蒸发结晶的方法从膦酰基甲基亚氨基二乙酸工艺废物中有效地去除与回收氯化钠。本
- 15 发明涉及一种从 PMIDA 工艺废物流中去除及回收 NaCl 的方法，其特征在于将废物流用 NaOH 中和至 pH 值大约为 7，在大气压或低于大气压的压力下，在 40 到 130°C 之间将水蒸发掉，直到 NaCl 沉淀，在 35 到 110°C 之间过滤沉淀，并用盐水洗涤沉淀。由于在已被中和的废物流中其他种类的钠盐浓度明显降低了 NaCl 在基体中的溶解性，NaCl 可以
- 20 以令人惊讶的高离析度和纯度从 PMIDA 工艺废物流中被去除和回收。

在 PMIDA 的制造中产生的水相废物流通常含有亚磷酸 (0.3 到 2wt%)、磷酸 (0.3 到 3wt%)、HCl (9 到 15wt%)、亚氨基二乙酸 (IDA; 0.1 到 0.3wt%)、PMIDA (0.8 到 4wt%)、N-甲基亚氨基二乙酸 (MIDA; 0.5 到 8wt%) 及少量的甲醇、甲醛和甲酸。

- 25 在 NaCl 去除及回收工艺的第一步，PMIDA 水相废物流被用 NaOH 中和至 pH 大约为 7，也就是说，使所有的有机及无机酸，包括 HCl，都被转化为相应的钠盐，NaCl 和水。为了尽量减少总水负荷，优选采用相对浓的 NaOH 溶液进行中和。可通过商业途径获得的 50% 的 NaOH 优选用于中和。中和产生的热明显地提高了被中和混合物的温度，适

于随后进行的蒸发结晶。

中和后，水被从中和后的混合物中去除，直到 NaCl 沉淀。水在大气压或低于大气压的压力下，在 40 到 130°C 之间蒸发，优选在 60 到 100°C 之间。蒸发一直持续到大多数的 NaCl 沉淀，但是不要太过头以至于使浆料变得难以处理，泡沫过多或随后的滤液变得太过粘稠。通常，除掉的水的量占中和混合物重量的 35 到 70% 之间，优选在 50 到 65% 之间。自然地，被去除的水的量会随被中和的废物流的最初浓度和所用的中和碱的浓度而变化。精确的除水量可通过对被处理的特殊废物流进行常规实验而简单的最优化。根据废物流组分的热稳定性和设备压力的限制，蒸发的操作条件的范围可能是非常宽广的。工艺中产生的水蒸气可冷凝以用于可能的循环。

在蒸发结晶后，NaCl 被过滤回收。由于滤液的粘性，过滤在 35 到 110°C 温度之间操作，优选在 60 到 90°C 温度之间。重力，上游压力，下游真空或离心力可推进过滤。NaCl 作为滤饼被滤出。到此为止表现为滤液的水相废物流的体积明显减少，而且由于去除了大部分的氯成分，除深井处理法外，也更能接受其他例如湿空气氧化法或焚化法这样的可选择的废物处理方法。

在该工艺的最后一步，用盐水洗涤 NaCl 滤饼以去除残留滤液。由于洗涤用盐水可被回收到被中和的废物流中，盐水的浓度不是关键因素，使用稀盐水可导致滤饼的溶解，由于洗涤-置换滤液中的钠盐成分“盐析”，使用饱和盐水会导致另外的 NaCl 从盐水中排出。优选的，洗涤用盐水的浓度应当与滤液的一致。虽然洗涤步骤的温度不是关键因素，但是在高温下洗涤，可更有效地洗去滤饼中粘稠的残留滤液，例如在大约 35 到 60°C 之间。

接下来的实施例可阐明本发明。

实施例

1. 在一个装备有侧臂水冷冷凝器和接受器、可调速的桨式搅动器、带有可控温的加热罩的温度计套管及用可控真空源进料的 250 毫升 (ml) 三口烧瓶中，将组成为 0.3%IDA、6.7%MIDA、3.8%PMIDA、10.1%HCl、1.8%H₃PO₃ 和 2.2%H₃PO₄ 的 100 克 (g) PMIDA 工艺盐水

用 41.2g 50%的 NaOH 中和至 pH 为 6.97。取样后，135.3g 中和后的盐水在大气压下分离至移出 74.5g 水及 NaCl 已沉淀。浆料在真空下通过一个粗烧结玻璃过滤器过滤，滤饼用 20g 饱和盐水洗涤，得到白色湿饼 13.5g,干燥后为 12.0g。干饼化验为 99.8%的 NaCl。粘稠的滤液含有
5 15.0%的 MIDA、8.9%的 PMIDA、6.5%的 NaCl，占原始溶液中氯化物的 9.2%。

2. 在一套与实施例 1 中所述仪器相同但是更大的设备中，组成为 0.15%IDA、0.8%MIDA、3.0%PMIDA、15.9%HCl 及不定量的 H_3PO_3 和 H_3PO_4 的 466gPMIDA 工艺盐水被用 217g 50%NaOH 中和至 pH 为
10 6.8。从已中和盐水中取出一部分，重 450g，在 210 毫米汞柱（27KPa）压力下，最终罐温 96℃下分离，直至移出 273g 水及 NaCl 已沉淀。浆料（177g）在真空下通过一个粗烧结玻璃过滤器过滤，滤饼用 56g 25.7%NaCl 盐水洗涤，干燥后得到灰白色盐饼 81g。干饼化验为
15 98.5%NaCl，仍含有 1.1%PMIDA。粘稠的滤液含有 9.1%的 PMIDA 和 3.0%的 NaCl，占原始溶液中氯化物的 1.9%。