(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113831365 A
(43)申请公布日 2021.12.24

(21)申请号 202111199332.3

(22)申请日 2021.10.14

(71)申请人 湖北泰盛化工有限公司
地址 443007 湖北省宜昌市猇亭区猇亭大道66-4号

(72)发明人 姚红 田义群 彭春雪

(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所 42103
代理人 成钢

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

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种烷基酯法合成草甘膦工艺

(57)摘要

本发明专利涉及一种烷基酯法合成草甘膦工艺，多聚甲醛或甲醛的甲醇溶液经升温或加碱解聚反应后，加入甘氨酸盐搅拌均匀进行加成反应时可以不加或者少加三乙胺，加成反应后加入亚磷酸二甲酯和少量三乙胺进行缩合反应，经盐酸水解、加碱结晶、洗料、烘干后得到草甘膦。使用甘氨酸盐代替甘氨酸，不会影响草甘膦结晶收率，可使加成反应效率更高、温度低、时间短，具有操作简单、节能、环保、选择性高的特点，可大幅降低草甘膦合成的生产成本(如盐酸、液碱和蒸汽用量大幅降低)，母液处理简单，具有反应优势、成本优势和环保优势。

CN 113831365 A

1.一种烷基酯法合成草甘膦工艺,其特征在于,包括如下步骤:

(1)解聚反应:将甲醇、多聚甲醛混合搅拌均匀后,在碱性条件下经升温使多聚甲醛完成解聚,生成澄清的解聚液;

(2)加成反应:向解聚液中投加甘氨酸盐,搅拌均匀,控制反应温度35-60℃、反应时间30-120min;

(3)缩合反应:加成反应结束后,投加亚磷酸二甲酯,控制反应温度40-60℃、反应时间30-120min;

(4)缩合反应结束后,向混合液中加入30%盐酸进行水解,水解产物经结晶、洗料、烘干得到草甘膦。

2.根据权利要求1所述的烷基酯法合成草甘膦工艺,其特征在于,步骤(1)中,多聚甲醛与甲醇的摩尔比为2~2.5:5~20。

3.根据权利要求1所述的烷基酯法合成草甘膦工艺,其特征在于,步骤(2)中,甘氨酸盐为甘氨酸羧基氢原子被包括碱金属原子或氨气取代生成的产物中的一种或多种。

4.根据权利要求3所述的烷基酯法合成草甘膦工艺,其特征在于,所述的甘氨酸盐包括甘氨酸锂、甘氨酸钠、甘氨酸钾、甘氨酸铵中的一种或几种的组合。

5.根据权利要求4所述的烷基酯法合成草甘膦工艺,其特征在于,甘氨酸盐的加入量为多聚甲醛与甲醇总摩尔量的4-10%。

6.根据权利要求5所述的烷基酯法合成草甘膦工艺,其特征在于,步骤(2)中进行加成反应过程中选择性加入三乙胺;选择加入三乙胺时,三乙胺的加入量为甘氨酸盐质量的20%以内。

7.根据权利要求1所述的烷基酯法合成草甘膦工艺,其特征在于,步骤(3)中,亚磷酸二甲酯的加入量为甘氨酸盐摩尔量的5-20倍。

8.根据权利要求1所述的烷基酯法合成草甘膦工艺,其特征在于,步骤(4)中,25-30%盐酸的加入量为甘氨酸盐摩尔量的2~2.5倍。

一种烷基酯法合成草甘膦工艺

技术领域

[0001] 本发明属于烷基酯法草甘膦生产技术领域，特别是涉及一种以甘氨酸盐与烷基酯为原料合成草甘膦的工艺方法。

背景技术

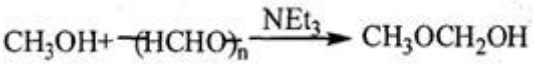
[0002] 草甘膦是一种高效广谱、低毒安全的除草剂，其已实现工业化生产的方法主要有2种，一是以亚氨基二乙酸(IDA)为原料的生产方法，二是以甘氨酸、亚磷酸烷基酯为原料的生产方法。自1987年沈阳化工研究院打通甘氨酸、亚磷酸烷基酯法生产草甘膦工艺后，目前国内约80%的草甘膦产能采用甘氨酸-亚磷酸烷基酯法生产。该方法经过30年发展，虽然草甘膦企业不断优化工艺，使草甘膦收率从最开始的不到60%提升到了75%左右，但是这条线路总体框架从未改变过，对该线路的机理研究也一直未形成定论。因此，不断完善烷基酯法草甘膦生产工艺和探索烷基酯法新方法有着极强的现实意义。

[0003] 在传统草甘膦生产过程中，由于加入大量的盐酸和液碱，使得1吨草甘膦产生酸性母液约3.3-3.6吨，母液处理量较大，回收三乙胺时液碱消耗极大，同时使得回收三乙胺后的碱母液中氯化铵含量也高。为了更加环保处理碱母液，浓缩过程中又需要消耗大量蒸汽。对于加盐酸水解工艺来说，35%的氯化氢与三乙胺成盐，45%的氯化氢发生水解反应，约20%的氯化氢提供酸度。

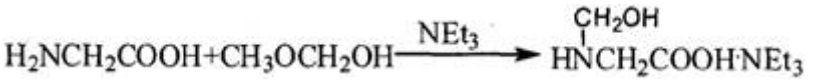
[0004] 专利CN110862413A提供的催化合成方法，在解聚和加成这两步找到理论突破口，可以使多聚甲醛更快速、更彻底地变为甲醛单分子，同时产生比甲醛、半缩醛亲核性更强的烷氧基基团，提高了甘氨酸加成反应的选择性和速率，从而使草甘膦合成总收率突破85%左右，结晶回收收率达到78%以上，具有极强的现实意义。但是，该方法会造成盐酸和烷基酯的量加大，且草甘膦晶体不好洗料需要增加洗料水，最终仍会造成母液量增加。

[0005] 甘氨酸-烷基酯法解聚和加成工序的主要化学反应如下：

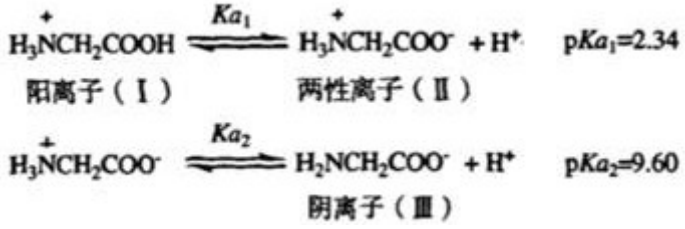
(1)解聚工序：在强碱(通常用三乙胺)和加热环境下，甲醇与多聚甲醛反应生成半缩醛。



[0006] (2)加成工序：在强碱和加热环境下，解聚液与甘氨酸发生反应。



[0007] 氨基酸按所连的氨基和羧基数目可分为中性氨基酸、酸性氨基酸和碱性氨基酸，按此分类甘氨酸归类为中性氨基酸。甘氨酸在溶液中的存在形式与pH有密切关系，如下：



草甘膦合成的加成工序中pH＞pKa_2，甘氨酸从两性离子（Ⅱ）转变为阴离子（Ⅲ），同时电离出氢离子，对应的氨基氮从亲电试剂变为亲核试剂，三乙胺作为缚酸剂中和氢离子生成季铵盐离子促使上述电离平衡不断向右移动，最终使得具有亲核性的甘氨酸阴离子（Ⅲ）与半缩醛中亲电基团（$^{+}CH_2OH$）可以发生加成反应。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供了一种草甘膦合成方法，主要在加成工序中使用甘氨酸羧基氢原子被包括锂、钠、钾等碱金属原子和氨气取代生成的甘氨酸盐中的一种或多种作为草甘膦合成的反应物，具体应用于草甘膦合成过程中的加成工序。

[0009] 进一步优选为所述的甘氨酸盐包括甘氨酸锂、甘氨酸钠、甘氨酸钾、甘氨酸铵中的一种或几种的组合。

[0010] 为实现本发明的目的，采取了如下工艺，主要步骤为：

一种烷基酯法合成草甘膦工艺，包括如下步骤：

(1)解聚反应：将甲醇、多聚甲醛混合搅拌均匀后，在碱性条件下经升温使多聚甲醛完成解聚，生成澄清的解聚液；

(2)加成反应：向解聚液中投加甘氨酸盐，搅拌均匀，控制反应温度35-60℃、反应时间30-120min；

(3)缩合反应：加成反应结束后，投加亚磷酸二甲酯，，控制反应温度40-60℃、反应时间30-120min；

(4)缩合反应结束后，向混合液中加入盐酸进行水解，水解产物经结晶、洗料、烘干得到草甘膦。

[0011] 多聚甲醛与甲醇的摩尔比为2~2.5:5~20。

[0012] 甘氨酸盐为甘氨酸羧基氢原子被包括碱金属原子或氨气取代生成的产物中的一种或多种。

[0013] 所述的甘氨酸盐包括甘氨酸锂、甘氨酸钠、甘氨酸钾、甘氨酸铵中的一种或几种的组合。

[0014] 甘氨酸盐的加入量为多聚甲醛与甲醇总摩尔量的4-10%。

[0015] 步骤(2)中进行加成反应过程中选择性加入三乙胺；选择加入三乙胺时，三乙胺的加入量为甘氨酸盐质量的20%以内。

[0016] 步骤(3)中，亚磷酸二甲酯的加入量为甘氨酸盐摩尔量的5-20倍。

[0017] 步骤(4)中，质量浓度25-30%盐酸的加入量为甘氨酸盐摩尔量的2~2.5倍。

[0018] 特别声明：应当理解，所述的甘氨酸盐不论以何种方式合成，只要该物质应用于草甘膦的合成，其均在本发明专利的保护范围之内。

[0019] 特别声明：应当理解，所述的合成反应不论反应温度、时间、配比如何，只要甘氨酸

盐应用于草甘膦的合成，其均在本发明专利的保护范围之内。

[0020] 本发明的技术方案具有如下有益效果：

1.在草甘膦合成的加成反应中，通常采用三乙胺先将甘氨酸两性离子（$^{+}NH_3$-CH_2-COO^-，氮原子不具有亲核性）转化为甘氨酸阴离子（NH_2-CH_2-COO^-，氮原子具有亲核性），然后甘氨酸阴离子再与解聚液（主要为半缩醛）反应生成羟甲基甘氨酸盐，整个反应耗时30-120min。本工艺采用甘氨酸盐（NH_2-CH_2-COO^-X，甘氨酸阴离子）可直接与半缩醛反应生成羟甲基甘氨酸盐，加成反应效率更高、温度低、时间短，具有操作简单、节能、环保、选择性高的特点。反应方程式如下：

$$^{+}NH_3\text{-}CH_2\text{-}COO^- + N(CH_2CH_3) \rightarrow NH_2\text{-}CH_2\text{-}COO^- + {}^{+}NH(CH_2CH_3) \quad (1)$$

$$NH_2\text{-}CH_2\text{-}COO^- + CH_3OCH_2OH \rightarrow HOH_2C\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}COO^- + CH_3OH \quad (2)$$

2.本工艺无需使用或少用三乙胺作为催化剂，草甘膦结晶回收收率已可达到专利CN110862413A同等水平，可大幅减少水解工序中盐酸加入量，降低草甘膦结晶后的酸母液。

[0021] 3.本工艺不用或少用三乙胺就没有或少产生三乙胺盐酸盐，后续也无需或少用液碱回收三乙胺，可大幅降低液碱消耗，进而大幅降低母液量。

[0022] 4.本工艺可少产生氯化钠水溶液，在后续浓缩母液中回收氯化钠时，可大幅降低蒸汽消耗量，具有环保优势、节能优势。

附图说明

[0023] 图1为本发明的一种以甘氨酸盐与烷基酯为原料合成草甘膦的工艺方框图。

具体实施方式

[0024] 实施例1

一种草甘膦的合成方法，包括如下步骤：

(1)在1000ml四口烧瓶中加入117ml无水甲醇、49g多聚甲醛、7.2g片碱，升温至50℃保温计时开始，保温温度58-60℃，保温时间20min后补加甲醇225ml。

[0025] (2)降温至35℃以下后加入62g甘氨酸（含量98.5%）和70g三乙胺，40℃以下保温30min。

[0026] (3)加入109g亚磷酸二甲酯，升温至50℃后计时开始，保温10min后补加8g三乙胺，总保温时间70min。

[0027] (4)降温至40℃后，加入30%的盐酸343g，温度控制在40℃以下。

[0028] (5)将上述水解液升温至85℃控制在2.0-3.5h，85-102℃控制在1.5h左右，102℃至料液变黄控制在1-1.5h，终点温度控制在117℃，料液变黄后保温30min，然后加软水15ml。

[0029] (6)当料液温度降至40℃以下时，缓慢滴加32%氢氧化钠溶液，加碱量以pH=1.5～2，冷却结晶总时间5h，出料温度低于40℃。用120ml软水分三次洗料，过滤得到草甘膦湿粉，烘干后得白色草甘膦干粉109.5g，分析原药主含量为96.1%，以甘氨酸计的草甘膦收率为76.5%，离心酸母液重量为394.2g。

[0030] 实施例2

一种草甘膦的合成方法，包括如下步骤：

(1)在1000ml四口烧瓶中加入117ml无水甲醇、49g多聚甲醛、7.2g片碱，升温至50℃保温计时开始，保温温度58-60℃，保温时间20min后补加甲醇225ml。

[0031] (2)降温至35℃以下后加入80g甘氨酸钠(含量99%)，加入三乙胺10g，40℃以下保温30min。

[0032] (3)加入109g亚磷酸二甲酯，升温至50℃后计时开始，总保温时间70min。

[0033] (4)降温至40℃后，加入30%的盐酸254g，温度控制在40℃以下。

[0034] (5)将上述水解液升温至85℃控制在2.0-3.5h，85-102℃控制在1.5h左右，102℃至料液变黄控制在1-1.5h，终点温度控制在117℃，料液变黄后保温30min，然后加软水15ml。

[0035] (6)当料液温度降至40℃以下时，缓慢滴加32%氢氧化钠溶液，加碱量以pH=1.5～2，冷却结晶总时间5h，出料温度低于40℃。用120ml软水分三次洗料，过滤得到草甘膦湿粉，烘干后得白色草甘膦干粉110.9g，分析原药主含量为95.6%，以甘氨酸钠计的草甘膦收率为76.6%，离心酸母液重量为341.4g，同比甘氨酸-亚磷酸二甲酯工艺的母液量减少14.2%。

[0036] 实施例3

一种草甘膦的合成方法，包括如下步骤：

(1)在1000ml四口烧瓶中加入117ml无水甲醇、49g多聚甲醛、7.2g片碱，升温至50℃保温计时开始，保温温度58-60℃，保温时间20min后补加甲醇225ml。

[0037] (2)降温至35℃以下后加入80g甘氨酸钠(含量99%)，40℃以下保温30min.

(3)加入100g亚磷酸二甲酯，升温至50℃后计时开始，总保温时间70min。

[0038] (4)降温至40℃后，加入30%的盐酸248g，温度控制在40℃以下。

[0039] (5)将上述水解液升温至85℃控制在2.0-3.5h，85-102℃控制在1.5h左右，102℃至料液变黄控制在1-1.5h，终点温度控制在117℃，料液变黄后保温30min，然后加软水15ml。

[0040] (6)当料液温度降至40℃以下时，缓慢滴加32%氢氧化钠溶液，加碱量以pH=1.5～2，冷却结晶总时间5h，出料温度低于40℃。用120ml软水分三次洗料，过滤得到草甘膦湿粉，烘干后得白色草甘膦干粉108.5g，分析原药主含量为95.1%，以甘氨酸钠计的草甘膦收率为75.4%，离心酸母液重量为356.6g，同比甘氨酸-亚磷酸二甲酯工艺的母液量减少9.1%。

[0041] 实施例4

一种草甘膦的合成方法，包括如下步骤：

(1)在1000ml四口烧瓶中加入117ml无水甲醇、49g多聚甲醛、7.2g片碱，升温至50℃保温计时开始，保温温度58-60℃，保温时间20min后补加甲醇225ml。

[0042] (2)降温至35℃以下后加入75.7g甘氨酸铵(含量99%)，加入三乙胺10g，40℃以下保温30min

(3)加入109g亚磷酸二甲酯，升温至50℃后计时开始，总保温时间70min。

[0043] (4)降温至40℃后，加入30%的盐酸254g，温度控制在40℃以下。

[0044] (5)将上述水解液升温至85℃控制在2.0-3.5h，85-102℃控制在1.5h左右，102℃至料液变黄控制在1-1.5h，终点温度控制在117℃，料液变黄后保温30min，然后加软水15ml。

[0045] (6)当料液温度降至40℃以下时，缓慢滴加32%氢氧化钠溶液，加碱量以pH=1.5～

2,冷却结晶总时间5h,出料温度低于40℃。用120ml软水分三次洗料,过滤得到草甘膦湿粉,烘干后得白色草甘膦干粉105.9g,分析原药主含量为95.9%,以甘氨酸铵计的草甘膦收率为73.8%,离心酸母液重量为328.24g,同比甘氨酸-亚磷酸二甲酯工艺的母液量减少13.9%。

[0046] 实施例5

一种草甘膦的合成方法,包括如下步骤:

(1)在1000ml四口烧瓶中加入117ml无水甲醇、49g多聚甲醛、7.2g片碱,升温至50℃保温计时开始,保温温度58-60℃,保温时间20min后补加甲醇225ml。

[0047] (2)降温至35℃以下后加入80g甘氨酸镁(含量99%),加入三乙胺10g,40℃以下保温30min。

[0048] (3)加入109g亚磷酸二甲酯,升温至50℃后计时开始,总保温时间70min。

[0049] (4)降温至40℃后,加入30%的盐酸254g,温度控制在40℃以下。

[0050] (5)将上述水解液升温至85℃控制在2.0-3.5h,85-102℃控制在1.5h左右,102℃至料液变黄控制在1-1.5h,终点温度控制在117℃,料液变黄后保温30min,然后加软水15ml。

[0051] (6)当料液温度降至40℃以下时,缓慢滴加32%氢氧化钠溶液,加碱量以pH=1.5～2,冷却结晶总时间5h,出料温度低于40℃。用120ml软水分三次洗料,过滤得到草甘膦湿粉,烘干后得白色草甘膦干粉98.9g,分析原药主含量为95.1%,以甘氨酸镁计的草甘膦收率为69.1%,离心酸母液重量为421.4g,同比甘氨酸-亚磷酸二甲酯工艺的母液量增加6.9%。

[0052] 实施例6

一种草甘膦的合成方法,包括如下步骤:

(1)在1000ml四口烧瓶中加入117ml无水甲醇、49g多聚甲醛、7.2g片碱,升温至50℃保温计时开始,保温温度58-60℃,保温时间20min后补加甲醇225ml。

[0053] (2)降温至35℃以下后加入33.48g甘氨酸锂(含量99%)和46.71g甘氨酸钾(含量99%),加入三乙胺10g,40℃以下保温30min。

[0054] (3)加入109g亚磷酸二甲酯,升温至50℃后计时开始,总保温时间70min。

[0055] (4)降温至40℃后,加入30%的盐酸254g,温度控制在40℃以下。

[0056] (5)将上述水解液升温至85℃控制在2.0-3.5h,85-102℃控制在1.5h左右,102℃至料液变黄控制在1-1.5h,终点温度控制在117℃,料液变黄后保温30min,然后加软水15ml。

[0057] (6)当料液温度降至40℃以下时,缓慢滴加32%氢氧化钠溶液,加碱量以pH=1.5～2,冷却结晶总时间5h,出料温度低于40℃。用120ml软水分三次洗料,过滤得到草甘膦湿粉,烘干后得白色草甘膦干粉88.9g,分析原药主含量为85.6%,以甘氨酸镁计的草甘膦收率为55.5%,离心酸母液重量为431.4g,同比甘氨酸-亚磷酸二甲酯工艺的母液量增加9.43%。

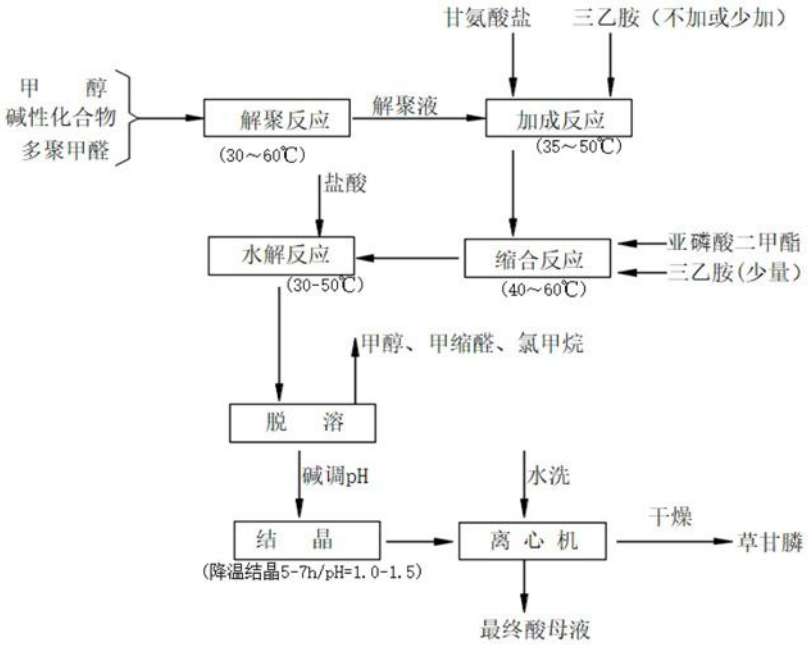

甘氨酸盐
三乙胺（不加或少加）
甲 醇
碱性化合物
多聚甲醛
解聚反应
(30～60℃)
解聚液
加成反应
(35～50℃)
盐酸
水解反应
(30-50℃)
缩合反应
(40～60℃)
亚磷酸二甲酯
三乙胺(少量)
甲醇、甲缩醛、氯甲烷
脱 溶
碱调pH
水洗
结 晶
(降温结晶5-7h/pH=1.0-1.5)
离 心 机
干燥
草甘膦
最终酸母液

图1