



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102993231 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201110367102. 3

(22) 申请日 2011. 11. 18

(66) 本国优先权数据

201110275724. 3 2011. 09. 17 CN

(71) 申请人 杭州天创环境科技股份有限公司

地址 311121 浙江省杭州市余杭区仓前镇海曙路 16 号

(72) 发明人 丁国良 赵经纬 邱晖

(74) 专利代理机构 杭州中平专利事务所有限公司 33202

代理人 翟中平

(51) Int. Cl.

C07F 9/38 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法

(57) 摘要

本发明尤其涉及一种将甘氨酸法草甘膦生产所产生的母液分离增甘膦的一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其步骤如下:调节母液的氢离子浓度 $10^{-6}\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$, 加入络合剂,控制温度 $5 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、压力 $0 \sim 0.5\text{MPa}$, 在搅拌下反应 $5 \sim 200$ 分钟,降温到 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$, 结晶 $2 \sim 24$ 小时,将固体和液体进行分离。优点:一是无需加入其他原料且不消耗蒸汽;二是处理成本低,三是母液中的主要杂质增甘膦得以去除,水剂质量好,不存在污染物转移情况,从根本上实现草甘膦母液资源化的充分利用。

1. 一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:调节母液的氢离子浓度 $10^{-6}\text{mol/l} \sim 5 \text{ mol/l}$,加入络合剂,控制温度 $5 \sim 80^\circ\text{C}$ 、压力 $0 \sim 0.5\text{MPa}$,在搅拌下反应 $5 \sim 200$ 分钟,降温到 $0 \sim 40^\circ\text{C}$,结晶 $2 \sim 24$ 小时,将固体和液体进行分离。

2. 根据权利要求1所述的草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:所述的草甘膦母液为甘氨酸法生产草甘膦所产生的酸性母液或碱性母液。

3. 根据权利要求1所述的草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:所述的络合剂为钙、锰、铜、铁的碳酸盐、盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物中的一种或几种。

4. 根据权利要求1或2所述的草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:所述的络合剂为氯化钙、碳酸钙、氢氧化钙、硝酸钙、硫酸钙中的一种或几种。

5. 根据权利要求1或3所述的草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:所述的固体为增甘膦与钙离子、锰离子、铜离子、铁离子中的一种离子的络合物。

6. 根据权利要求1所述的草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:所述的液体为富含草甘膦的溶液,进一步处理可以得到草甘膦原药或草甘膦水剂。

7. 根据权利要求1所述的草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:所述的加入络合剂,其加入摩尔量为增甘膦摩尔数的 $0.1 \sim 2$ 倍。

8. 根据权利要求2所述的草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:所述的酸性母液中草甘膦的质量分数为 $0.5 \sim 3\%$,增甘膦质量百分含量为 $0.8 \sim 4\%$,三乙胺质量分数为 $10 \sim 25\%$ 。

9. 根据权利要求2所述的草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其特征在于:所述的碱性母液中草甘膦的质量分数为 $0.5 \sim 10\%$,增甘膦质量分数为 $0.8 \sim 15\%$ 。

一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法

技术领域

[0001] 本发明尤其涉及一种将甘氨酸法草甘膦生产所产生的母液分离增甘膦的一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法,属草甘膦生产所得母液处理工艺领域。

背景技术

[0002] 草甘膦是一种高效低毒低残留、广谱和内吸传导型非选择性除草剂,因其性能优越而发展成为目前世界上产量最大的除草剂品种。草甘膦的主要合成方法有氯乙酸法、亚磷酸二甲酯法、亚氨基二乙酸法等。亚磷酸二甲酯法由于成本低、收率高、产品纯度高等特点,成为国内外生产企业的主流。但该工艺会产生大量母液,每生产 1 吨折百草甘膦约产生 5 吨草甘膦母液,其中草甘膦含量大于 0.8%,增甘膦含量 2% 左右,氯化钠含量 18% 左右。《农药学学报》2010,12(1) 黄明等所写的“甘氨酸法合成草甘膦中由甲醛引发的副反应研究”一文中对增甘膦的产生有详细的论述。目前草甘膦母液常用的处理工艺是:母液经浓缩去除部分氯化钠,浓缩液含草甘膦 3~8%,配制成 10% 的草甘膦水剂,国家农业部于 2009 年 2 月底颁布了 1158 号公告,对草甘膦制剂的浓度进行了规定,草甘膦水剂的最低浓度为 30% (有效成份),将不得进行 10% 草甘膦水剂的生产。为此,国内企业只有两条路线可走,即大量的母液要作为三废进行处理,或者进行资源化利用。

[0003] 授权公告号 CN1308335C、名称“一种草甘膦中和母液的回收利用方法”,该方法为制备草甘膦生产过程中产生的原母液经液碱中和后,将中和后的母液加入饱和量的碳酸氢氨,充分反应,离心分离,除去沉淀物;留存滤液。

[0004] 授权公告号 CN100340565C、名称“一种草甘膦母液处理的新方法”,该方法主要是往中和后碱性母液中依次通入氨气、二氧化碳气体,充分反应,过滤,滤液经处理用于配制草甘膦水剂。

[0005] 以上两种方法存在的不足之处:一是需加入其他原料且消耗蒸汽;二是处理成本高,三是母液中的主要杂质增甘膦并没有去除。

[0006] 本申请人所有公开号 CN101058586、名称“利用膜技术浓缩分离高含盐草甘膦母液中草甘膦的方法”,但该方法只是将氯化钠和草甘膦进行了分离,得到的草甘膦水剂还含有大量增甘膦等副产物,存在水剂质量差、水剂量大等缺点,并没有实现草甘膦母液的资源化充分利用。

发明内容

[0007] 设计目的:避免背景技术中的不足之处,设计一种将草甘膦母液中的草甘膦与增甘膦分离,使草甘膦母液中的草甘膦更容易进行回收利用的一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法。

[0008] 设计方案:一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其步骤如下:调节母液的氢离子浓度 10^{-6} mol/l ~ 5 mol/l,加入络合剂,控制温度 5~80℃、压力 0~0.5MPa,在搅拌下反应 5~200 分钟,降温到 0~40℃,结晶 2~24 小时,将固体和液体进行分离。

[0009] 在本方案中,对于酸性母液,调节氢离子浓度采用氢氧化钠,对于碱性母液,调节氢离子浓度采用盐酸或硫酸;络合剂根据母液中增甘膦的量进行投加,络合剂与增甘膦的摩尔比为0.1~2:1;络合剂为钙、锰、铜、铁的碳酸盐、盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物中的一种或几种,例如以钙作为络合剂,可以为氯化钙、碳酸钙、氢氧化钙、硝酸钙、硫酸钙中的一种或两种以上组合。络合反应必须控制一定的温度和压力,并且有搅拌,保证物料充分混合,此处的搅拌一般采用机械搅拌,特殊情况可以采用曝气搅拌和料液循环搅拌。反应时间和温度与压力有关,温度越低需要的反应时间越长,压力越低需要的反应时间越长。结晶可以在搅拌情况下结晶,也可以在静置情况下结晶或先搅拌后静置的方式进行,结晶时间的控制与温度有关,温度越低结晶时间越短,温度越高结晶时间越长。结晶完成后,需要进行固液分离,其方法采用本技术领域内常规的一些方法即可,如离心、过滤等等。分离得到的固体为增甘膦的络合物,进一步的处理可以得到增甘膦;分离得到的液体为富含草甘膦的溶液,该溶液经浓缩、结晶可以得到草甘膦原药,也可以浓缩后配制草甘膦铵盐水剂、钠盐水剂、钾盐水剂、异丙铵盐水剂等各种规格的草甘膦水剂。

[0010] 技术方案:一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法,调节母液的氢离子浓度 10^{-6} mol/l~5 mol/l,加入络合剂,控制温度5~80℃、压力0~0.5MPa,在搅拌下反应5~200分钟,降温到0~40℃,结晶2~24小时,将固体和液体进行分离。

[0011] 本发明与背景技术相比,一是无需加入其他原料且不消耗蒸汽;二是处理成本低,三是母液中的主要杂质增甘膦得以去除,水剂质量好,从根本上实现草甘膦母液资源化的充分利用。

具体实施方式

[0012] 实施例1:一种草甘膦母液中增甘膦的分离方法,其步骤如下:所述的草甘膦母液为甘氨酸法生产草甘膦所产生的酸性母液或碱性母液。调节母液的氢离子浓度 10^{-6} mol/l~5 mol/l(即氢离子浓度 10^{-6} mol/l~5 mol/l范围内且包括端值,对于酸性母液,调节氢离子浓度采用氢氧化钠,对于碱性母液,调节氢离子浓度采用盐酸或硫酸);加入络合剂,控制温度5~80℃(即温度控制在5~80℃范围内且包括端值,其温度越低需要的反应时间越长)、压力0~0.5MPa(即压力控制在0~0.5MPa范围内且包括端值,其压力越低需要的反应时间越长),在搅拌下反应5~200分钟,降温到0~40℃,结晶2~24小时,将固体和液体进行分离。所述的固体为增甘膦与钙离子、锰离子、铜离子、铁离子中的一种离子的络合物。所述的液体为富含草甘膦的溶液,进一步处理可以得到草甘膦原药或草甘膦水剂。

[0013] 实施例2:在实施例1的基础上,所述的络合剂为钙、锰、铜、铁的碳酸盐、盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物中的一种或几种。

[0014] 实施例3:在实施例1的基础上,所述的络合剂为氯化钙、碳酸钙、氢氧化钙、硝酸钙、硫酸钙中的一种或几种。

[0015] 实施例4:在实施例1的基础上,所述的加入络合剂,其加入摩尔量为增甘膦摩尔数的0.1~2倍。

[0016] 实施例5:在实施例1的基础上,所述的酸性母液中草甘膦的质量分数为0.5~3%,增甘膦质量百分含量为0.8~4%,三乙胺质量分数为10~25%。

[0017] 实施例 6 :在实施例 1 的基础上,所述的碱性母液中草甘膦的质量分数为 0.5 ~ 10%,增甘膦质量分数为 0.8 ~ 15%。

[0018] 需要理解到的是:上述实施例虽然对本发明的设计思路作了比较详细的文字描述,但是这些文字描述,只是对本发明设计思路的简单文字描述,而不是对本发明设计思路的限制,任何不超出本发明设计思路的组合、增加或修改,均落入本发明的保护范围内。