



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103613617 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201310684392.3

CN 101823973 A, 2010.09.08, 摘要, 权利要

(22) 申请日 2013.12.12

求 1, 说明书第 [0018]、[0020] 段。

(73) 专利权人 重庆紫光化工股份有限公司

审查员 杨杰

地址 402160 重庆市永川区化工路 426 号

(72) 发明人 丁永良 刘佳 游欢 屈洋 张飞

李静 程益 何咏梅 李双龙

刘欢

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

C07F 9/38(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1242762 A, 2000.01.26, 权利要求 1-15,
实施例 1-3.

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种双甘膦的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种双甘膦的制备方法为：亚氨基二乙酸二钠、三氯化磷与水反应，得到含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液；将所述含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液浓缩后，升温过滤，得到氯化钠固体和滤液；将所述滤液与三氯化磷及甲醛混合反应，得到双甘膦。由于亚氨基二乙酸一钠在水中溶解度较大且氯化钠溶解度随温度变化不明显，首先将氨基二乙酸二钠用三氯化磷酸化得到的氯化钠分离出去，减少了反应体系中的氯化钠含量，避免了氯化钠在后续反应中析出，提高反应收率；同时还减少了原料的粘度，使原料混合更均匀。其次，由于体系中的氯化钠减少，分离双甘膦时洗涤产生废水减少。实验结果表明，本发明所述方法制备的双甘膦收率达到 93% 以上。

1. 一种双甘膦的制备方法,包括以下步骤:

(A)亚氨基二乙酸二钠、三氯化磷与水反应,得到含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液;

(B)将所述含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液浓缩后,升温过滤,得到氯化钠固体和滤液;

(C)将所述滤液与三氯化磷混合加热,然后加入甲醛反应,得到双甘膦;

所述步骤(B)中,所述升温后的温度保持在50~90℃。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(A)中,所述亚氨基二乙酸二钠由亚氨基二乙腈水解或二乙醇胺氧化得到。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(A)中,所述反应至pH值为5.0~7.0。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(C)中,所述加热的温度为100~120℃。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(C)中,所述反应的时间为2~4小时。

6. 根据权利要求1~5任意一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(C)中的三氯化磷与所述步骤(A)中的亚氨基二乙酸二钠的摩尔比为1:(1~5)。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(C)中的甲醛与所述步骤(A)中的亚氨基二乙酸二钠的摩尔比为1:(1~3)。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(C)中,所述反应后还包括冷却结晶及分离固体。

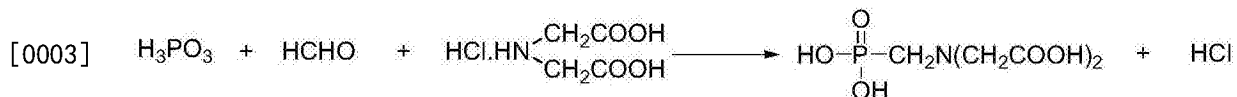
一种双甘膦的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及双甘膦生产领域,特别涉及双甘膦的制备方法。

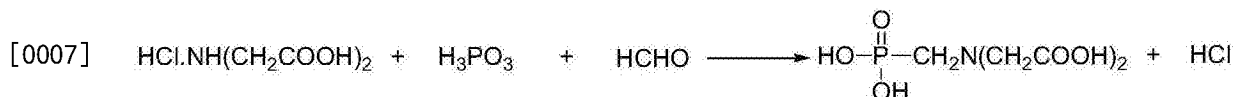
背景技术

[0002] 双甘膦(N-磷酰甲基亚氨基二乙酸)是一种用来合成草甘膦的前体,也是生产广谱灭生性芽后除草剂的主要原料。其合成草甘膦的方程式为:

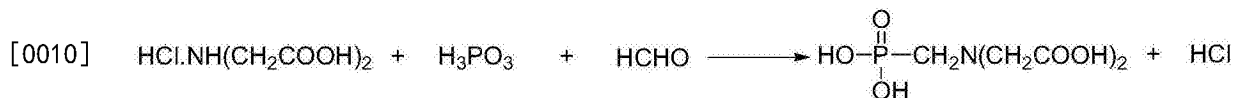
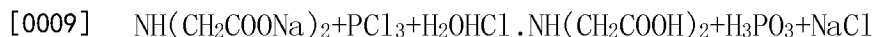


[0004] 一锅法制备双甘膦的方法通常分为两种:盐酸中和法和三氯化磷中和法。

[0005] 其中,盐酸中和法具体为:首先,用盐酸中和亚氨基二乙酸二钠盐生成亚氨基二乙酸和氯化钠;亚氨基二乙酸与亚磷酸、盐酸混合,加热,然后滴加甲醛,缩合反应得到双甘膦(N-磷酰甲基亚氨基二乙酸)。反应方程式如下:



[0008] 三氯化磷中和法具体为:首先,用三氯化磷中和亚氨基二乙酸二钠盐生成亚氨基二乙酸、氯化钠、亚磷酸和盐酸;中和后的混合物加热,然后滴加甲醛,缩合反应得到双甘膦(N-磷酰甲基亚氨基二乙酸)。反应方程式如下:



[0011] 无论使用上述哪种方法制备双甘膦,都会产生大量的氯化钠,而且亚氨基二乙酸溶解度较小。氯化钠在后期反应中如果析出,必然会包裹亚氨基二乙酸,影响反应进行,降低收率;而且双甘膦结晶时也需要用大量的水洗涤除盐,因此也增加了废水的产生量。

发明内容

[0012] 本发明解决的技术问题在于提供一种双甘膦的制备方法,收率高,产生废水少。

[0013] 本发明公开了一种双甘膦的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (A)亚氨基二乙酸二钠、三氯化磷与水反应,得到含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液;

[0015] (B)将所述含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液浓缩后,升温过滤,得到氯化钠固体和滤液;

[0016] (C)将所述滤液与三氯化磷混合加热,然后加入甲醛反应,得到双甘膦。

[0017] 优选的,所述步骤(A)中,所述亚氨基二乙酸二钠由亚氨基二乙腈水解或二乙醇胺氧化得到。

- [0018] 优选的,所述步骤(A)中,所述反应至pH值为5.0~7.0。
- [0019] 优选的,所述步骤(B)中,所述升温后的温度保持在50~90℃。
- [0020] 优选的,所述步骤(C)中,所述加热的温度为100~120℃。
- [0021] 优选的,所述步骤(C)中,所述反应的时间为2~4小时。
- [0022] 优选的,所述步骤(C)中的三氯化磷与所述步骤(A)中的亚氨基二乙酸二钠的摩尔比为1:(1~5)。
- [0023] 优选的,所述步骤(C)中的甲醛与所述步骤(A)中的亚氨基二乙酸二钠的摩尔比为1:(1~3)。
- [0024] 优选的,所述步骤(C)中,所述反应后还包括冷却结晶及分离固体。
- [0025] 与现有技术相比,本发明双甘膦的制备方法为:亚氨基二乙酸二钠、三氯化磷与水反应,得到含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液;将所述含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液浓缩后,升温过滤,得到氯化钠固体和滤液;将所述滤液与三氯化磷及甲醛混合反应,得到双甘膦。本发明利用亚氨基二乙酸一钠在水中溶解度随温度升高增大和氯化钠溶解度随温度变化不明显的特性,首先将氨基二乙酸二钠用三氯化磷酸化得到的氯化钠分离出去,减少了反应体系中的氯化钠含量,避免了氯化钠在后续生成双甘膦的反应中析出,提高反应收率;同时还减少了原料的粘度,使原料混合更均匀。其次,由于体系中的氯化钠减少,分离双甘膦时洗涤产生废水减少。另外实验结果表明,本发明所述方法制备的双甘膦收率达到93%以上。

附图说明

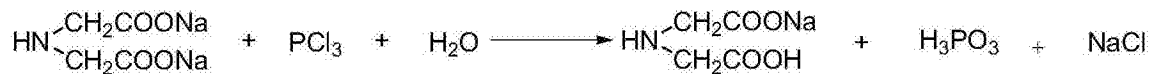
- [0026] 图1为本发明制备双甘膦的流程示意图;
- [0027] 图2为实施例1制备的产物的液相色谱图;
- [0028] 图3为标准双甘膦的液相色谱图。

具体实施方式

- [0029] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。
- [0030] 本发明实施例公开了一种双甘膦的制备方法,包括以下步骤:
- [0031] (A)亚氨基二乙酸二钠、三氯化磷与水反应,得到含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液;
- [0032] (B)将所述含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液浓缩后,升温过滤,得到氯化钠固体和滤液;
- [0033] (C)将所述滤液与三氯化磷混合加热,然后加入甲醛反应,得到双甘膦。
- [0034] 本发明以亚氨基二乙酸二钠为起始原料,制备双甘膦。所述亚氨基二乙酸二钠的来源没有特殊限制,可以市售获得或者优选由亚氨基二乙腈水解或二乙醇胺氧化得到。所述由亚氨基二乙腈水解得到亚氨基二乙酸二钠的方法为:亚氨基二乙腈在氢氧化钠溶液中进行水解,除氨后,得到亚氨基二乙酸二钠。所述由二乙醇胺氧化得到亚氨基二乙酸二钠的方法为:二乙醇胺在低压下催化脱氢氧化,得到亚氨基二乙酸二钠。

[0035] 在本发明中,首先将亚氨基二乙酸二钠、三氯化磷与水反应,得到含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液。所述反应优选至pH值为5.0~7.0,即可完成。所述反应方程式为:

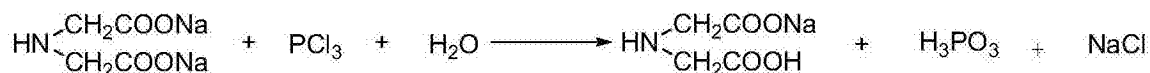
[0036]



[0037] 得到含有亚氨基二乙酸一钠和氯化钠的溶液后,将其浓缩后,升温过滤,得到氯化钠固体和滤液。所述浓缩优选为减压浓缩,所述浓缩的作用是使氯化钠达到过饱和而亚氨基二乙酸一钠接近或达到饱和。所述升温后的温度优选保持在50~90℃。由于所述亚氨基二乙酸一钠在所述温度范围内的溶解度较大,而且氯化钠的溶解度随温度变化不明显,因此升温后,亚氨基二乙酸一钠保持了较高的溶解度,而氯化钠达到过饱和,不断的析出,再经过过滤,大部分的氯化钠被滤出,即可得到氯化钠固体和滤液。

[0038] 得到所述滤液后,将其与三氯化磷混合加热,然后加入甲醛反应,得到双甘膦。由于在以上步骤中,氯化钠已经被分离出来,因此滤液中氯化钠含量较低,避免了氯化钠合成双甘膦过程中析出影响亚氨基二乙酸的转化率和双甘膦的收率。所述滤液中主要含有亚氨基二乙酸一钠,所述亚氨基二乙酸一钠会先与三氯化磷和水发生水解生成亚氨基二乙酸和亚磷酸,加入甲醛后,亚氨基二乙酸和亚磷酸会立刻与甲醛发生缩合反应,得到双甘膦。所述加热的温度优选为100~120℃,更优选为113~117℃。所述加入甲醛后反应的时间优选为2~4小时。所述三氯化磷与上述步骤中的亚氨基二乙酸二钠的摩尔比优选为1:(1~5),更优选为1:1~3。所述甲醛与上述步骤中的亚氨基二乙酸二钠的摩尔比优选为1:(1~3),更优选为1:1~2。所述加入甲醛反应后,优选还经过冷却结晶及分离固体,得到双甘膦。所述不冷却结晶的温度优选为10~15℃冷却结晶的时间优选为1~2h。所述反应的方程式为:

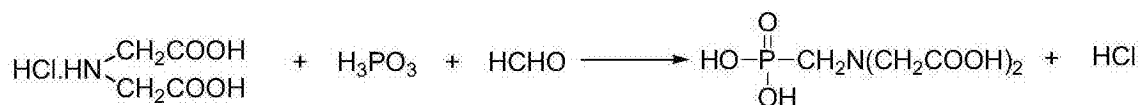
[0039]



[0040]



[0041]



[0042] 对本发明所述方法制备的双甘膦收率进行测试,结果表明,双甘膦的收率达到93%以上,收率较高。

[0043] 本发明通过利用亚氨基二乙酸一钠盐和氯化钠的溶解度特性,在缩合反应之前除去一部分盐,大大减少了反应混合物中氯化钠的含量,避免了反应和结晶过程中盐析出,从而使反应顺利进行,同时减少了洗涤水用量并提高了收率。

[0044] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的双甘膦的制备方法进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0045] 实施例1

[0046] 将二乙醇胺脱氢后生成的44.5%的亚氨基二乙酸二钠盐179.6g(0.45mol)放入四

口烧瓶中,加热到70℃溶解,搅拌条件下滴加98%三氯化磷(20.8g)中和至pH值5.0,减压浓缩蒸出82g水,升温至80℃趁热过滤,滤饼用20mL热水洗涤,干燥,得到14.6g产物,其中亚氨基二乙酸一钠盐含量为0.10%,其余为氯化钠。

[0047] 滤液转入一装有回流冷凝器、温度计、搅拌器、恒压滴液漏斗的四口瓶中,滴加109.1g三氯化磷,控温115~120℃之间滴加47.0g甲醛(含量37%,0.58mol)加完后保温2h,降温至10℃,保温结晶2h,过滤,滤饼用10mL水洗涤,干燥得白色固体97.0g,含量98.5%,氯离子0.04%,收率93.5%。

[0048] 图1为本发明制备双甘膦的流程示意图。

[0049] 对得到的白色固体进行检测,图2为实施例1制备的产物的液相色谱图,图3为标准双甘膦的液相色谱图,由图2和图3可知,实施例1制备得到了双甘膦。

[0050] 实施例2

[0051] 将亚氨基二乙腈氢氧化钠溶液水解后生成的亚氨基二乙酸二钠盐426.5g(含量41.5%,1mol)放入四口烧瓶中,加热溶解,搅拌条件下滴加98%三氯化磷46.8g中和至pH值5.2,减压浓缩蒸出228g水,升温至85℃趁热过滤,滤饼用20mL热水洗涤,干燥,得到19.9g产物,其中亚氨基二乙酸一钠盐含量为0.11%,其余为氯化钠。

[0052] 滤液转入一装有回流冷凝器、温度计、搅拌器、恒压滴液漏斗的四口瓶中,滴加98%三氯化磷248.8g,控温115-120℃之间滴加105.4g甲醛(含量37%,1.3mol)加完后保温2h,降温至10℃,保温结晶2h,过滤,滤饼用10mL水洗涤,干燥得白色固体217.5g,含量98.3%,氯离子0.05%,收率94.2%。

[0053] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0054] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

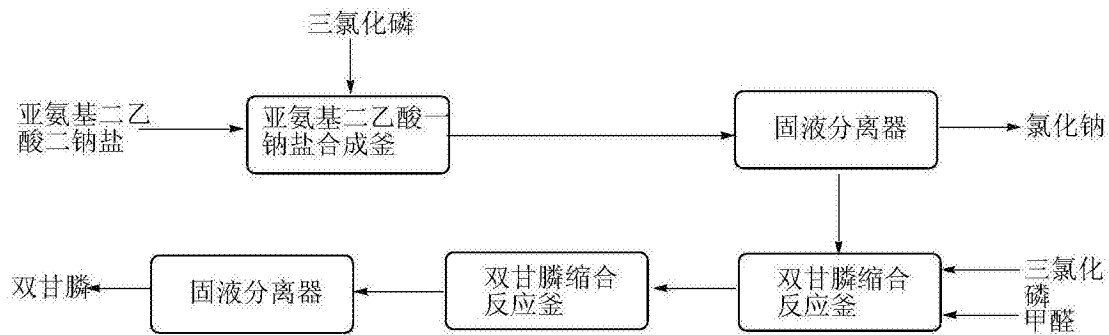


图1

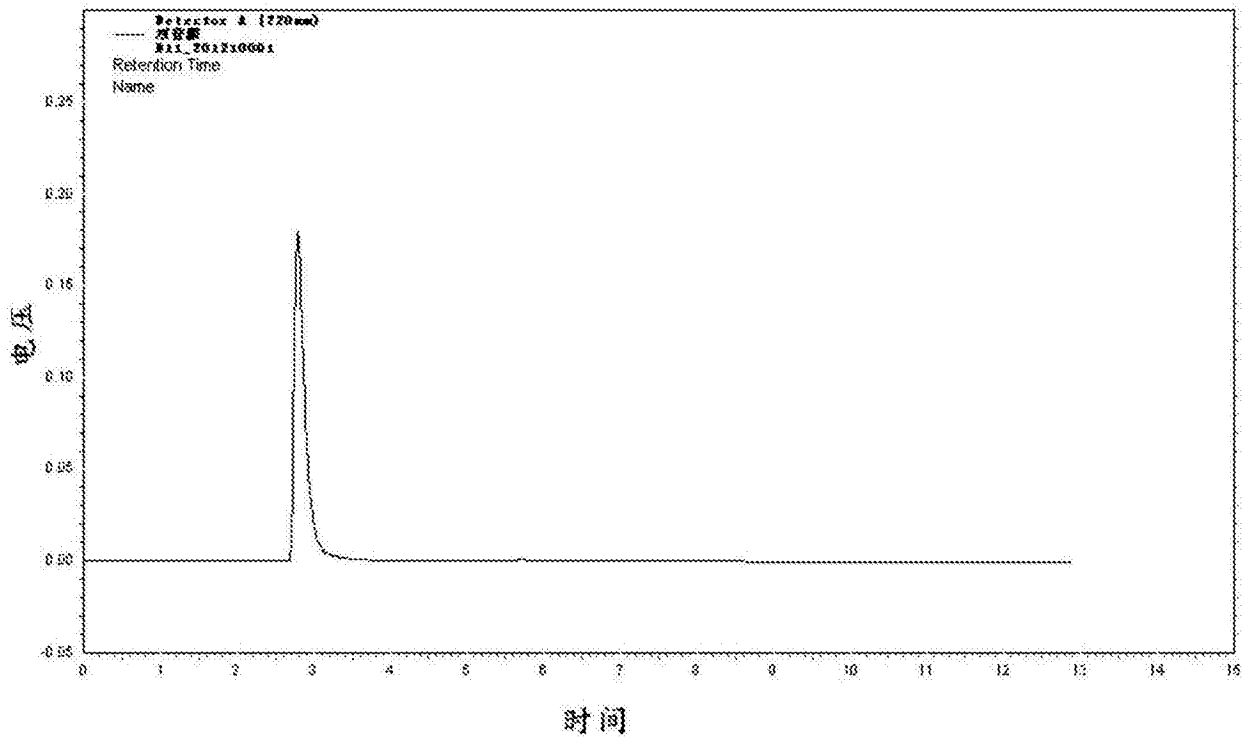


图2

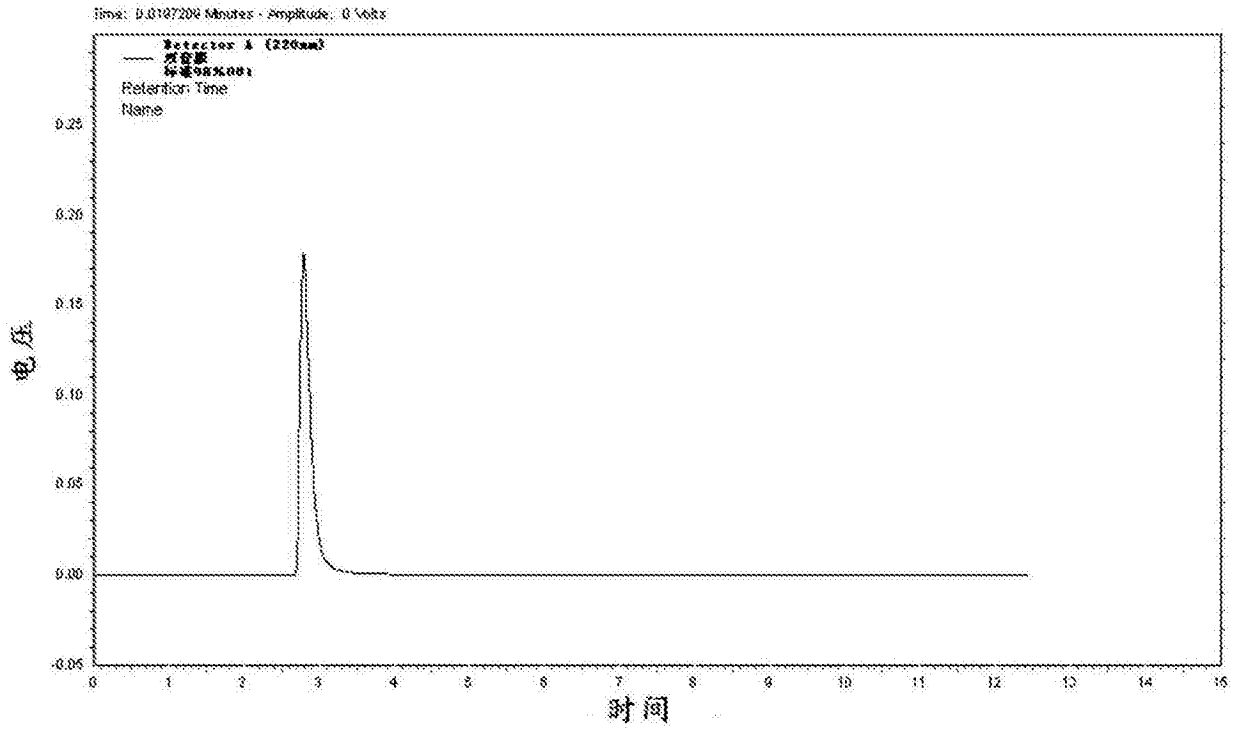


图3