

(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 110407870 A

(43)申请公布日 2019.11.05

(21)申请号 201910746193.8

(22)申请日 2019.08.13

(71)申请人 南通江山农药化工股份有限公司
地址 226000 江苏省南通市经济技术开发区江山路998号

(72)发明人 吴晓晖 董垒 沈书群 孟长春
茅佳荣 王建清

(51)Int.Cl.

C07F 9/38(2006.01)

B01J 19/00(2006.01)

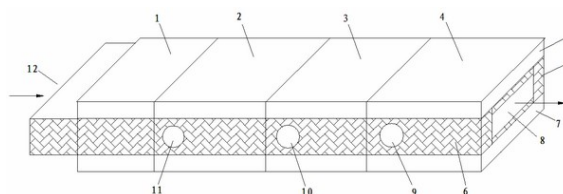
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

草甘膦的制备方法及其微通道反应器

(57)摘要

本发明公开了一种草甘膦的制备方法,具有按下列顺序进行的反应步骤:预热步骤、加成反应步骤、缩合反应步骤、酸化反应步骤;加成反应中,在全部的浆料中逐步加入甲醛;缩合反应中,在全部亚磷酸二甲酯中逐步加入加成反应液。所采用的反应装置为微通道反应器,具有按反应顺序串联在一起的预热模块和加成反应模块、缩合反应模块、酸化反应模块。本发明具有传质传热效率高,可精确控制反应时间,反应周期短,副反应产物少,得到的草甘膦产品纯度高优点。



CN 110407870 A

1. 一种草甘膦的制备方法,具有按下列顺序连续进行的预热步骤、加成反应步骤、缩合反应步骤、酸化反应步骤,其特征在于:

(1) 预热步骤:将甘氨酸与甲醇、三乙胺这三种原料混合成浆料,预热至温度为40~65℃;

(2) 加成反应步骤:预热后的浆料中,加入甲醛,形成解聚液,维持上述温度60s~90s,进行加成反应;

(3) 缩合反应步骤:将(2)中形成的加成反应液与亚磷酸二甲酯混合在一起,进行缩合反应,形成缩合液;缩合反应温度为40~65℃,物料在该步骤中总停留时间为50s~80s;

(4) 酸化反应步骤:将(3)形成的缩合液与25-32%的盐酸溶液混合,进行酸化反应,出料后得到酸化液;反应温度为10~50℃,物料在第三个反应模块中的总停留时间为40s~60s。

2. 如权利要求书1所述的草甘膦的制备方法,其特征在于:加成反应步骤中,在全部的浆料中逐步加入甲醛。

3. 如权利要求书1或3所述的草甘膦的制备方法,其特征在于:加成反应步骤中,所加入的甲醛与(1)中的甘氨酸的摩尔比为1.4~1.8:1。

4. 如权利要求书1所述的草甘膦的制备方法,其特征在于:缩合反应中,先备好并加热全部亚磷酸二甲酯,然后在其中逐步加入加成反应液,与加成反应液混合进行缩合反应;缩合反应温度为55~65℃。

5. 如权利要求书1或4所述的草甘膦的制备方法,其特征在于:缩合反应中,亚磷酸二甲酯与甘氨酸的摩尔比为1.02~1.05:1。

6. 如权利要求书1所述的草甘膦的制备方法,其特征在于:酸化反应中,盐酸与甘氨酸的摩尔配比为3.2~3.5。

7. 一种采用权利要求1所述的方法制备草甘膦的微通道反应器,具有按反应顺序串联连接在一起的预热模块、加成反应模块、缩合反应模块和酸化反应模块;

预热模块具有第一入口和第一出口,第一入口供初期三种原料进入;加成反应模块具有第二入口、加成料入口和第二出口,第二入口与第一出口联通,加成料入口供甲醛进入;缩合反应模块具有第三入口、缩合料入口和第三出口,第三入口与第二出口联通,缩合料入口供亚磷酸二甲酯进入;酸化反应模块具有第四入口、酸化料入口和第四出口,第四入口与第三出口联通,酸化料入口供盐酸进入,第四出口供最终反应产物的酸化液流出。

8. 如权利要求7所述的草甘膦的制备用微通道反应器,其特征在于:加成料入口、缩合料入口、酸化料入口分别具有控制阀,能够人工或者自动控制各自的物料进入时机。

9. 如权利要求7或8所述的草甘膦的制备用微通道反应器,其特征在于:所述的模块均具有三层夹心机构,外面两层用于热传导液再循环,中间层用于反应流体流动。

10. 如权利要求9所述的草甘膦的制备用微通道反应器,其特征在于:预热模块与加成反应模块由同一个油浴加热装置控制,缩合反应模块由单独的油浴加热装置控制,酸化反应模块由水浴装置控制。

草甘膦的制备方法及其微通道反应器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种草甘膦除草剂的合成技术。

背景技术

[0002] 草甘膦(N-膦酰基甲基甘氨酸)是一种高效、广谱、低毒、灭生性的苗后除草剂,对多年生的深根恶性杂草的防治很有效,具有良好的生物活性,属于内吸传导性除草剂,是目前应用最为广泛的除草剂之一。草甘膦生产工艺主要有甘氨酸法和亚氨基二乙酸法(IDA法)。其中甘氨酸法主要在国内生产,该工艺主要以多聚甲醛、甘氨酸、亚磷酸二甲酯、甲醇、三乙胺为原料,其中多聚甲醛在甲醇溶剂中经三乙胺催化解聚形成解聚液,与甘氨酸、三乙胺在甲醇溶剂中反应生成加成液,再与亚磷酸二甲酯进行缩合反应生成缩合液,后经酸解、脱醇脱酸、结晶、离心等工序得到草甘膦固体。

[0003] 在传统工艺中,为使甘氨酸反应完全,需要过量的甲醛(甘氨酸和甲醛的摩尔比约为1:2)与之反应,原料中多聚甲醛与甘氨酸的摩尔比为2:1,投甘氨酸后,体系中的半缩醛(甲醇与甲醛结合的中间体,不稳定,与甲醛互相转化)与甘氨酸反应生成单取代中间体和双取代中间体,比例分别约为40%、60%,剩余半缩醛 $[2 - (0.4 + 0.6 * 2)] / 2 = 20\%$ 。

[0004] 在缩合阶段,亚磷酸二甲酯也需要过量(甘氨酸与亚磷酸二甲酯的摩尔比约为1:1.2),过量的亚磷酸二甲酯可能会水解生成亚磷酸,多余的含磷物质进入母液,增加了废水中的总磷量。

[0005] 但是,过量的甲醛在后续反应的过程中会带来的副反应。

[0006] 近年来关于连续化生产草甘膦的报道有所增加,如专利号为CN100567311C的专利,报道的是酸解步骤的连续化。专利号为CN101704840B的专利报道的是连续化脱溶生产草甘膦的方法。专利号为CN102775441B的专利介绍了一种连续化进行解聚、加成和缩合的方法,该专利中介绍的连续化过程是通过采用釜式与管道反应器结合实现,反应周期能够缩短20~30分钟,能在一定程度上降低生产成本。

[0007] 以上工艺中,部分专利只是实现了酸化或脱溶阶段的连续化,对草甘膦合成的步骤没有涉及,部分专利实现了合成的连续化,只是缩短了反应周期,降低了部分成本,对设备和安全的要求仍然较高。另外,在合成过程中由于要加入过量的甲醛,使其在后续反应中引发一系列的副反应,如何避免该部分反应产生的副产物在以上专利中都没有提及。

发明内容

[0008] 发明目的:

克服现有工艺流程大、副反应多等缺点,提供一种能够精确控制各种原料用量、添加时机、产品纯度高的草甘膦的制备方法及其微通道反应器。

[0009] 技术方案:

本发明的草甘膦制备方法,具有按下列顺序连续进行的预热步骤、加成反应步骤、缩合反应步骤、酸化反应步骤。

[0010] (1) 预热步骤：将甘氨酸与甲醇、三乙胺这三种原料混合成浆料，浆料中甘氨酸含量为5%~20% (w/w)，更优选8%~10%。经过较低温度（避免甲醇挥发）进行预热。预热至温度为40~65℃，优选40~55℃。

[0011] (2) 加成反应步骤：预热后的浆料中，加入甲醛（优选在全部的浆料中，逐步加入甲醛，避免甲醛反应初期过量，减少双取代中间体的形成率，减少后续反应的过程中带来复杂的副反应产物；同时减少甲醛的受热时间，避免其未反应前受热挥发，难以精确控制其比例，提高半成品的转化率），形成解聚液，维持温度60s~90s，进行加成反应。

[0012] 该步骤中，所加入的甲醛与(1)中的甘氨酸的摩尔比为1.0~2.0:1，优选1.4~1.8:1。解聚液中甲醛的含量为20%~55% (w/w)，优选30~50%。

[0013] (3) 缩合反应步骤：将(2)中形成的加成反应液与亚磷酸二甲酯混合在一起，进行缩合反应，形成缩合液。（优选先备好并加热全部亚磷酸二甲酯，然后在其中逐步加入加成反应液，因为亚磷酸二甲酯沸点较高，不易挥发损失；同时，反应初期保证亚磷酸二甲酯过量，又温度较高，使得反应液初期呈酸性，促使剩余的甲醛从溶液中排放出来—因为甲醛在水溶液中易于聚合形成乙酸，酸性环境使其聚合反应基本不能进行；从而，避免后续的反应中减少副反应产物甲基草甘膦和增甘膦的生成）。缩合反应温度为40~65℃，优选55~65℃，物料在第该步骤中总停留时间为50s~80s。

[0014] 该步骤(3)中，亚磷酸二甲酯与甘氨酸的摩尔比为1.0~1.2:1，更优选1.02~1.05:1。亚磷酸二甲酯用量少于传统工艺，减少水解生成亚磷酸的几率，避免增加了废水中的总磷量。

[0015] (4) 酸化反应步骤：将(3)形成的缩合液与28~32%的盐酸溶液混合，一定温度下进行酸化反应，出料后得到酸化液。反应温度为10~50℃，优选20~40摄氏度，物料在第三个反应模块中的总停留时间为40s~60s。

[0016] 上述步骤(4)中，盐酸与甘氨酸的摩尔配比为3.2~3.5。

[0017] 反应设备：

本发明采用的反应装置为微通道反应器，具有按反应顺序串联连接在一起的预热模块和加成反应模块、缩合反应模块、酸化反应模块。

[0018] 预热模块具有第一入口和第一出口，第一入口供初期三种原料进入，第一出口供浆料流出。加成反应模块具有第二入口、加成料入口和第二出口，第二入口与第一出口联通，加成料入口供甲醛进入，第二出口供加成反应液流出。缩合反应模块具有第三入口、缩合料入口和第三出口，第三入口与第二出口联通，缩合料入口供亚磷酸二甲酯进入，第三出口供缩合反应液流出。酸化反应模块具有第四入口、酸化料入口和第四出口，第四入口与第三出口联通，酸化料入口供盐酸进入，第四出口供最终反应物流出。

[0019] 加成料入口、缩合料入口、酸化料入口分别具有能够控制各自物料进入的控制阀，各个控制阀连接同一个控制器，控制器能够发出各个控制阀开合时机（根据反应物流速、各个模块的长度容积、反应物料的用量等数据计算并控制各个阀门依次开合的时间和时长）的指令。加成反应入口的控制阀打开时机为预热步骤的浆料先进入达到加成反应模块中需要的用量后，再打开放入甲醛。缩合反应入口的控制阀打开时机为先放入亚磷酸二甲酯需要的量到缩合反应模块中，再流入加成反应液。

[0020] 本发明的优选方案中，物料的计量和进料通过计量泵进行，上述加成反应模块优

选由隔膜泵完成进量,并配合使用天平完成精确计量,缩合反应和酸化反应模块优选由柱塞泵完成计量和进料。

[0021] 所述的模块具有三层夹心机构,外面两层用于热传导液再循环,中间层用于反应流体流动。其中预热模块与加成反应模块由同一个油浴加热装置控制,保证基本相同的温度;缩合反应模块由单独的油浴加热装置控制,酸化反应模块由水浴装置控制,分别控制各自需要的反应温度。

[0022] 本发明所述的方案中,前面1-3个模块中混合流体的pH在7.0~8.3之间,最后模块4的反应在酸性环境中进行,在反应器的正常工作范围内。所述的模块由玻璃或陶瓷材质制成中间层可适应1.8Mpa以内、-60~200℃的反应条件,同时具有较好的化学腐蚀性。

[0023] 有益效果:

本发明的反应器与传统的釜式生产比较,具有传质传热效率高、操作方便、可精确控制反应时间、占地面积小、无放大效应等优点。由于单位体积内反应物料少,使放热可控、环保安全。由于微通道内的特殊结构,使传质传热效率高,能使反应周期缩短,副反应产物少,得到的产品纯度高、收率高。

[0024] 背景技术中的副产物甲基草甘膦和增甘膦的生成,都是产物草甘膦与过量的甲醛或亚磷酸反应生成。本发明提供的合成草甘膦使用的微通道反应器,能够实现多段进料,精确控制各种原料进入时机和反应温度。最重要的是,该反应器在物料的混合过程中既无返混,又分别控制了各自原料的进入方式和时机、反应工艺参数,可很好地解决上述串联反应导致副产物过多的问题。

附图说明

[0025] 图1是本发明的一种微通道反应器的立体结构示意图;

图中,1-预热模块;2-加成反应模块;3-缩合反应模块;4-酸化反应模块;5-上加热层;6-中间反应层;7-下加热层;8-第四出口;9-酸化料入口;10-缩合料入口;11-加成料入口;12-第一入口。

具体实施方式

[0026] 实施例1:

如图1所示的微通道反应器,具有按反应顺序串联连接在一起的预热模块和加成反应模块、缩合反应模块、酸化反应模块。

[0027] 预热模块具有第一入口和第一出口,第一入口供初期三种原料进入;加成反应模块具有第二入口、加成料入口,加成料入口供甲醛进入。缩合反应模块具有第三入口、缩合料入口,缩合料入口供亚磷酸二甲酯进入。酸化反应模块具有第四入口、酸化料入口和第四出口,酸化料入口供盐酸进入,第四出口供最终反应产物草甘膦溶液流出。

[0028] 加成料入口、缩合料入口、酸化料入口分别具有控制阀,能够人工或者自动控制各自的物料进入时机。

[0029] 称取粉末状的甘氨酸30.6g,三乙胺36g,甲醇239.4g,充分搅拌后制备成甘氨酸浆料,经隔膜泵进入50~60℃加热的预热模块预热,再进入加成反应模块,浆料进反应模块的同时,开启解聚液泵,将含甲醛为55%的解聚液30.6g加入到加成反应模块与甘氨酸浆料进

行加成反应生成加成液,加成液进入缩合反应模块的同时,开启亚磷酸二甲酯进料泵,将45.4g亚磷酸二甲酯加入缩合模块中,控制加热温度50~60℃,完成缩合反应。缩合液进酸化反应模块的同时,开启盐酸进料泵,将30%的盐酸溶液155.7g加入到模块中,水浴控制反应温度20~40摄氏度,反应得到酸化液。

[0030] 得到的酸化液经脱醇脱酸、中和、结晶,过滤得到草甘膦固体56.5g,含量96.3%,固体草甘膦收率80.45%。

[0031] 实施例2:

采用上述实施例1中相同的微通道反应器。

[0032] 称取粉末状的甘氨酸30.6g,三乙胺36g,甲醇315.9g,充分搅拌后制备成甘氨酸浆料,经隔膜泵进入50~60℃加热的预热模块预热,再进入加成反应模块,浆料进反应模块的同时,开启解聚液泵,将含甲醛为22%的解聚液108.1g加入到加成反应模块与甘氨酸浆料进行加成反应生成加成液,加成液进入缩合反应模块的同时,开启亚磷酸二甲酯进料泵,将46.8g亚磷酸二甲酯加入模块中,控制加热温度50~60℃,完成缩合反应。缩合液进酸化反应模块的同时,开启盐酸进料泵,将30%的盐酸溶液170.3g加入到模块中,水浴控制反应温度20~40摄氏度,反应得到酸化液。

[0033] 得到的酸化液经脱醇脱酸、中和、结晶,过滤得到草甘膦固体56.7g,含量96.0%,固体草甘膦收率80.49%。

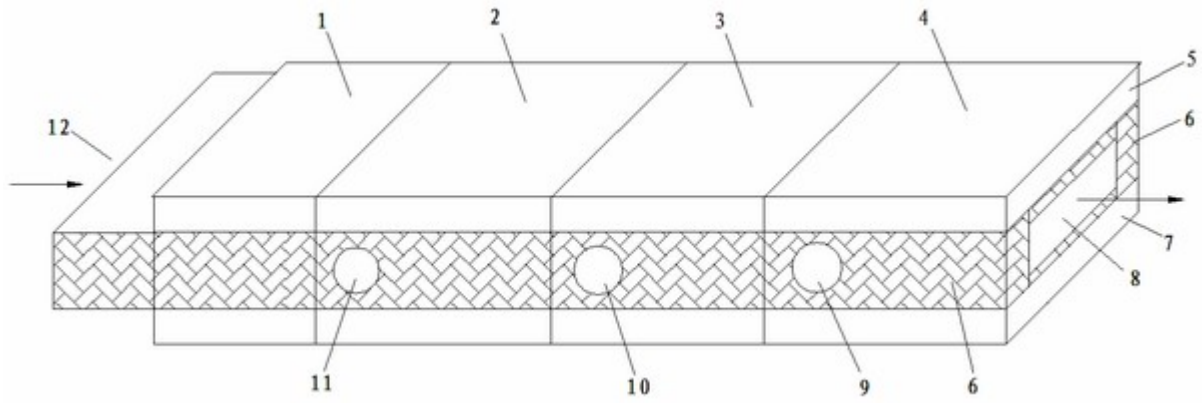


图1