

## 利用副产物合成双甘膦

周曙光<sup>1,2</sup>, 邵振威<sup>1</sup>, 陈静<sup>1</sup>, 李丽娟<sup>1</sup>, 于建国<sup>2</sup>

(1. 浙江新安化工集团股份有限公司 精细化工研究所 浙江 建德 311600;  
2. 华东理工大学 化学工程系, 上海 200237)

**摘要** 提供了一种利用亚磷酸二甲酯残液(亚磷酸二甲酯生产过程中的副产)和甲缩醛(甘氨酸法生产草甘膦过程中的副产)为原料来合成双甘膦的方法,采用该工艺可以合成高含量的双甘膦,而且利用亚磷酸二甲酯残液和甲缩醛的充分水解可生成大量的氯甲烷,从而大大提高上述副产物的综合利用价值,具有很好的发展前景。

**关键词** :副产物;亚磷酸二甲酯残液;甲缩醛;双甘膦;氯甲烷

中图分类号:TQ460.3 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2007)06-0382-03

## Process for *N*-Phosphonomethyliminodiacetic Acid by Using By-products

ZHOU Shu-guang<sup>1,2</sup>, SHAO Zhen-wei<sup>1</sup>, CHEN Jing<sup>1</sup>, LI Li-juan<sup>1</sup>, YU Jian-guo<sup>2</sup>

(1. Institute of Fine Chemical Industrial, Xinan Chemical Industrial Group Co., Ltd., Jiande 311600, Zhejiang, China; 2. Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** *N*-Phosphonomethyliminodiacetic acid was synthesized by using residues as raw materials containing the mixtures and by-products from process for dimethyl phosphite and GLY glyphosate. This technique produced not only *N*-phosphonomethyliminodiacetic acid with high quality but also a great deal of chloromethane by the hydrolyzation of dimethyl phosphite and methylal. It will greatly improve integration value by using of by-products mentioned above.

**Key words:** by-products; dimethyl phosphate; methylal; *N*-phosphonomethyliminodiacetic acid; chloromethane

草甘膦作为一种高效、广谱、低毒、安全的有机磷苗后除草剂,对防除多年生的深根恶性杂草非常有效,在农、林、牧、园艺等方面应用广泛<sup>[1-3]</sup>。草甘膦的生产方法主要有两条路线:一条是美国孟山都公司采用的以氢氰酸或二乙醇胺为起始原料的亚氨基二乙酸(IDA)路线;另一条是我国普遍采用的以甘氨酸为起始原料的亚磷酸二烷基酯路线<sup>[4-7]</sup>。而双甘膦(PMIDA)是IDA法制备草甘膦的主要中间体<sup>[8-10]</sup>,要用纯度较高的IDA、亚磷酸、甲醛在强酸条件下制备而成,即成本相对较高。还有一种以三氯化磷为原料合成双甘膦的方法,但发明专利都被申请。

结合草甘膦甘氨酸路线的生产过程,着重研究利用亚磷酸二甲酯生产过程中产生难以处理的残液和草甘膦的副产甲缩醛在酸性条件下生成亚磷酸、甲醛以及氯甲烷的工艺。而亚磷酸和甲醛正好是IDA法合成草甘膦中间体—双甘膦的主要原料,氯甲烷则是合成有机硅单体的主要原料。将两者结合,从而大大提高二甲酯残液和甲缩醛的综合利用价值。采用残液作为磷源时其中还含有部分机械杂质,但可以通过过滤等简单方法除去,草甘膦副产甲缩醛中含有的甲醇和水对反应并无不良影响,也可以通过

精馏后除去甲醇和水再进行反应。当拿出双甘膦固体时,双甘膦母液中还存有未反应的原料,该母液可以继续循环套用,这样在获得经济效益的同时,还降低了环保的压力。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

试剂:亚氨基二乙酸(含量95%),盐酸(含量36%~38%),甲缩醛(含量80%),亚磷酸二甲酯残液(新安化工建德农药厂提供)。

仪器 Finnigan Trace 2000 气相色谱-质谱联用仪。

#### 1.2 实验方法

将亚氨基二乙酸、盐酸、亚磷酸二甲酯残液和水加入带冷凝器的反应器中,搅拌、升温,使残液酸解生成亚磷酸,在回流条件下(90~110℃)缓慢加入定量的甲缩醛,然后保温至有晶体析出,冷却结晶,过滤,洗涤烘干后得到产品双甘膦,并在反应过程中回收氯甲烷。

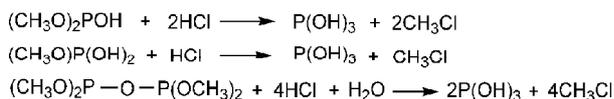
#### 1.3 实验原理

亚磷酸二甲酯残液中主要含有亚磷酸单烷基酯、亚磷

收稿日期 2007-01-13

作者简介 周曙光(1970-)男,教授级高工,从事农药化工产品开发研究。Tel: 0571-64796366 E-mail: zsg8485@163.com。

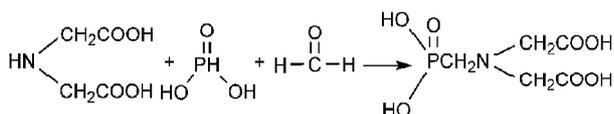
酸、聚合物、亚磷酸二烷基酯。而双甘膦的制备要求在有盐酸或硫酸等强酸存在下进行,以使IDA以盐酸盐或硫酸盐的形式存在,这一条件正好满足了残液酸解的条件。聚合物、亚磷酸烷基酯在酸性条件下(pH 3)均能以接近100%的转化率酸解为亚磷酸和氯化烃(盐酸酸解),反应方程式为:



其中亚磷酸多烷基酯在强酸性条件下,先酸解成亚磷酸单烷基酯,亚磷酸单烷基酯再酸解生成亚磷酸和氯化烃。此外,甲缩醛在酸性条件下也可以酸解且为一可逆反应,反应方程式为:



酸解生成的亚磷酸、甲醛与亚氨基二乙酸经反应生成双甘膦,其方程式为:



随着上述反应的进行,甲醛被消耗,因而甲缩醛的酸解反应能较为完全的进行,故其转化率很高。

由于亚磷酸烷基酯在酸性条件下的酸解反应需要在较高的反应温度下进行,因此在反应进行时应升温。较高的反应温度不但有利于加快反应速度且有利于使反应完全。但由于亚磷酸在较高温度下存在分解的可能,故反应温度应控制在90~110之间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配比对双甘膦收率的影响

反应物的配比不同对合成双甘膦的收率有很大的影响。表1列出了不同的实验配比对合成双甘膦收率的影响。

表1 配比(摩尔比)对双甘膦收率的影响

批号	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
n(二甲酯残液):n(亚氨基二乙酸)	1.0	1.1	1.3	1.4	1.4	1.5
n(甲缩醛):n(亚氨基二乙酸)	1.0	1.1	1.3	1.4	1.4	1.5
n(盐酸):n(亚氨基二乙酸)	3.8	4.1	4.7	5.0	5.0	5.3
含量/%	90.2	93.5	96.1	98.2	98.2	98.3
收率/%	63.2	65.3	78.6	83.5	83.3	83.6

从表1可看出,亚磷酸二甲酯残液酸解产生的亚磷酸和副产甲缩醛酸解产生的甲醛是作为磷酰甲基化的原料,由于酸解反应不完全,所以按照理论配比进行反应难以达到理想的收率,因此为提高收率,二甲酯残液和甲缩醛的用量须适当过量,亚氨基二乙酸与二甲酯残液的摩尔比

应控制在1.4~1.5,而亚氨基二乙酸与甲缩醛的摩尔比应控制在1.4~1.5。反应中盐酸与亚氨基二乙酸的摩尔比应不低于5.0,如果不足量,酸解反应不完全会影响收率,而磷酰甲基化过程中就不能起到遮蔽亚氨基二乙酸和甲醛的副反应的作用,以致生成我们所不需要的N-甲基亚氨基二乙酸。

### 2.2 反应时间对双甘膦收率的影响

一般情况下反应时间越长,收率会越高。表2列出了在最佳的配比条件下,不同时间对合成双甘膦收率的影响。

表2 反应时间对双甘膦收率的影响

时间/h	1.5	3	5	7	10	12
收率/%	40.2	55.9	70.8	79.9	84.0	84.2

从表2可看出,当时间超过10 h之后,对收率的影响不大,所以考虑到节省时间,提高效益的目的,控制反应时间10 h为宜。亚磷酸烷基酯及甲缩醛在酸性条件下的酸解反应较为缓慢,因此反应过程中应保持反应在合适的温度下进行足够的时间。实验中反应在90~110之间进行保温至基本无尾气放出(反应时间约10 h),以保证反应完全进行。

### 2.3 氯甲烷气相色谱-质谱联用的定性分析

用气相色谱-质谱联用对回收的氯甲烷进行表征。结果见图1。

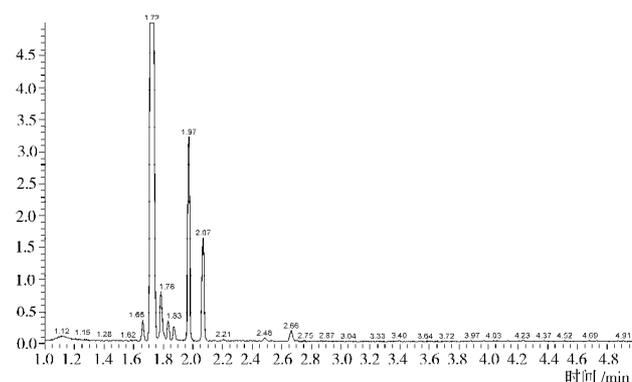


图1 氯甲烷的气相色谱-质谱联用的色谱图

图1中,反应系统中产生的尾气中除含有氯甲烷外,还含有缩醛、醇、水、氯化氢、甲醛等杂质,可以采用水洗、碱洗、干燥等方法提纯以得到纯度在99%以上的氯甲烷,用于烷基氯硅烷的合成。

### 2.4 氯甲烷的产生量

反应时间对氯甲烷的产生量有很大的影响。表3列出了不同反应时间对氯甲烷产生量的影响。

表3 反应时间对氯甲烷产生量的影响

时间/h	1.5	2.5	4	6	9	10
产生量/g	3.9	5.2	8.8	14.5	15.5	15.8

从表3可看出,反应温度在90~110℃之间,反应时间在9~10 h时,基本无尾气放出,氯甲烷产生量最大。

### 3 结论

利用亚磷酸二甲酯生产过程中产生的残液和甘氨酸法草甘膦生产过程中产生的甲缩醛为原料来合成高含量的双甘膦,并可回收大量的副产氯甲烷。

该工艺可直接利用二甲酯残液水解产生的亚磷酸水溶液参与反应,而不需要将亚磷酸以固体形式取出,从而减少了结晶、抽滤等工序,可降低大量的能耗。

采用价格相对更低的残液及甲缩醛作为反应原料来制备双甘膦,并可获得现有的双甘膦合成技术中所不能得到的氯化烷烃副产,其经济性显然比传统工艺更好。

由于其消耗了其它产品生产过程中产生的副产物,大大减轻了污水处理的压力,具有良好的环境效益。

(上接第373页)

将回收催化剂直接用于下批次合成反应,损失量由新制催化剂予以补充。考察催化剂重复使用效果,结果如图1所示。

从图1可看出,催化剂重复使用7次,催化活性下降很小,产品收率仍可达90%以上。但重复使用从第8次开始,催化活性下降显著,这主要有两方面原因,一是催化剂活性组分在反应过程中溶出,至使酸活性中心减少,二是催化剂表面积炭过多及杂质吸附,导致催化剂比表面下降<sup>[7]</sup>,此时,将催化剂在350~400℃温度下烧去积炭,然后按催化剂制备方法重新补充酸位,焙烧后,其催化活性恢复。

### 3 结论

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 是一种具有良好性能的合成MENA催化剂。最佳制备及合成工艺条件为:硫酸浸渍液浓度0.5~0.55 mol/L,焙烧温度550~600℃,焙烧时间4.0 h,催化剂用量2.0%~2.5%(总投料量质量分数),醇酸投料比为7.0:1,回流反应,反应时间2.5 h,产品收率达93.6%,催化剂重复使用7次,其产品收率仍在90%以上,

### 参考文献:

- [1] 刘志俊,刘治波.草甘膦国内外发展分析及反倾销运营对策[J].农药科学与管理,2004,25(8):33-37.
- [2] CHEM S J.我国草甘膦的生产、应用和市场[J].甲醛与甲醇,2004,A01:25-29.
- [3] 苏少泉.草甘膦述评[J].农药,2005,44(4):145-149.
- [4] 雷崧僧,陈学军.我国草甘膦生产工艺及其技术进步[J].农药,1999,38(4):6-9.
- [5] 茅建明.我国草甘膦生产工艺及技术进步[J].精细化工原料及中间体,2003,(12):16-19.
- [6] 茅建明.草甘膦生产的两大工艺及技术进步[J].农药,2003,42(11):16-18.
- [7] 邵振威,王萍,秦龙,等.优化草甘膦生产工艺研究[J].杭州化工,2004,34(4):21-22.
- [8] SMITH L R. Use of Monosodium Iminodiacetic Acid Solutions in the Preparation of N-Phosphonomethyliminodiacetic Acid: US, 5986128[P]. 1996-11-01.
- [9] BAYSDON S L, TAXTER D L. Process for Preparing N-Phosphonomethyliminodiacetic Acid: US, 5688994[P]. 1996-12-17.
- [10] CULLEN B A. Synthesis of Phosphonomethyliminodiacetic Acid with Reduced Effluent: US, 6118022[P]. 1999-09-01.

责任编辑:赵平

催化剂再生容易。

### 参考文献:

- [1] 马新起,李强,李明静,等.新工艺合成1-萘乙酸甲酯[J].精细化工,2000,17(6):369-371.
- [2] 汪朝阳,许娟,谢小莹,等.硫酸铁催化合成1-萘乙酸甲酯[J].现代农药,2004,3(3):12-13,16.
- [3] 郑纯智,于艳春,张国华.固体超强酸 $\text{ZrO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成1-萘乙酸甲酯[J].化学世界,2001,(12):647-649,629.
- [4] 吕燕青,汪朝阳,杨喜燕,等.1-萘乙酸甲酯的酯化法合成研究[J].化工科技,2003,11(1):49-52.
- [5] 孔祥文,张静,郑燕,等.杂多酸盐 $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成1-萘乙酸甲酯[J].沈阳化工学院学报,2000,14(2):115-117.
- [6] 但悠梦,米远祝,田大昕. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂的研制与应用[J].应用化学,2001,18(10):840-842.
- [7] 刘小军,于广锁,王亦飞,等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型无机固体超强酸研究进展[J].工业催化,2001,9(6):35-40.
- [8] 丁斌.杂多酸催化合成1-萘乙酸甲酯[J].农药,2001,40(12):27-28.
- [9] 于兵川,吴洪特,祝中军. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 复合催化剂的制备及其在烷基糖苷合成中的应用[J].日用化学工业,2005,35(1):15-18.
- [10] 胡思前,徐珍,李军.微波辐射下 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{XH}_2\text{O}$ 催化合成1-萘乙酸甲酯[J].农药,2006,45(3):171-172.

责任编辑:赵平

## 4月份我国农药生产快速增长

受国家政策支持及市场行情刺激,农用化学品生产继续保持快速增长。4月份我国农药产量16.8万吨,同比增长33.6%,其中杀虫剂产量6.1万吨,同比增长5.9%,杀菌剂和除草剂产量分别为1.2万吨和5.9万吨,同比分别增长了32.5%和56.8%。(ZP)