



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107417721 B

(45)授权公告日 2019.05.28

(21)申请号 201610346741.4

(22)申请日 2016.05.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107417721 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(73)专利权人 四川福思达生物技术开发有限责
任公司

地址 611137 四川省成都市成都海峡两岸
科技产业开发园柳台大道西段515号

(72)发明人 阮冬冬 潘飞 刘帆 王梅

(74)专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 向丹

(51)Int.Cl.

C07F 9/30(2006.01)

(56)对比文件

CN 102372738 A,2012.03.14,

CN 1267305 A,2000.09.20,

CN 103183707 A,2013.07.03,

CN 105481894 A,2016.04.13,

审查员 杨杰

权利要求书1页 说明书6页

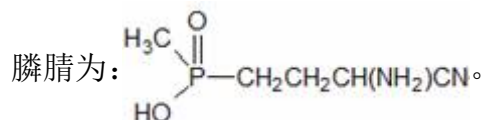
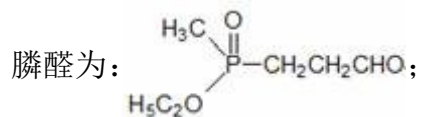
(54)发明名称

一种氢氰酸加成工艺

(57)摘要

本发明公开了一种氢氰酸加成工艺,将氰化钠固体与作为溶剂的1,2-二氯乙烷均匀混合后,加入膦醛液并向其中通入氨气,待反应结束后,回收1,2-二氯乙烷及未反应的氨气,得到膦脒溶液。该工艺在1,2-二氯乙烷作为溶剂的情况下,使分散其中的氰化钠固体与膦醛液、氨气反应制得膦脒溶液,反应过程避免了氯化铵的加入,回收1,2-二氯乙烷和氨后制得的得到膦脒溶液中,氨被完全除去,避免带入下道工序,使最终草铵膦产品中氯化铵的产生量大大减少,较传统工艺生产一吨草铵膦产生的氯化铵的量,减少约700kg。

1. 一种氢氰酸加成工艺, 其特征在于: 控制氰化钠固体与1,2-二氯乙烷的摩尔比在(0.15~0.2):1, 将氰化钠固体与作为溶剂的1,2-二氯乙烷均匀混合后加入膦醛液, 并向加入膦醛液后的悬浮物中通入氨气, 氨气的通入速率控制在20~40kg/h, 通入时间为2.5~3h, 待反应结束后, 在-0.06~-0.08Mpa和40~50℃下, 对反应结束后的物料进行减压蒸馏, 蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后, 得到膦脒溶液,



2. 根据权利要求1所述的一种氢氰酸加成工艺, 其特征在于: 所述氰化钠固体与膦醛液的摩尔比控制在0.98:1。

3. 根据权利要求1所述的一种氢氰酸加成工艺, 其特征在于: 所述反应时间控制在4~6h, 反应温度控制在30~40℃。

一种氢氰酸加成工艺

技术领域

[0001] 本发明是一种氢氰酸加成工艺,具体涉及Strecker法合成草铵膦工艺中的腈胺化反应过程,属于草铵膦制备技术领域。

背景技术

[0002] 目前氨基酸及衍生物的合成工艺基本采用Strecker工艺,由于反应条件不高,适用于工业化生产,因此,多数氨基酸生产厂家均采用此法合成,如除草剂草铵膦。Strecker法合成草铵膦的工艺过程是以亚磷酸三乙酯为原料,经过歧化反应、格式化反应、甲基化反应、加成反应、腈胺化反应、酸解反应、铵化反应以及纯化反应等八步反应得到草铵膦原粉。其中涉及的腈胺化反应,现行生产方法是在氰胺化反应釜内,投入稍微少量的氰化钠固体,滴加NH₄Cl溶液,充分搅拌溶解氰化钠,待体系温度冷却之后,缓慢滴加上部合成的膦醛液,常温反应5h左右,即可得到淡黄色的膦腈水溶液。其缺点是,此种工艺加入了等摩尔的氯化铵,同时水相反应中,氨气回收后仍有5%带入下道工序,与盐酸反应生成氯化铵,这些氯化铵最终以固废的形式分离出来,含水和有机杂质,处理异常困难。

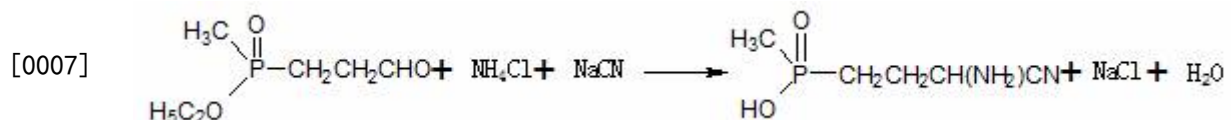
[0003] 现有专利文献CN1261442C(用于制备草铵膦的方法以及中间体,2006.06.28),在其公开的步骤2中提到,加合物IV,在史塔克合成反应的条件下与氨/氯化铵及氰化钠或与氨及氢氰酸的混合物或与氨及氢氰酸盐,非必须地在氯化铵存在下反应,得到使(V)的α-氨基腈类或其盐类。提到了合成α-氨基腈类或其盐类的化合物时,可避免氯化铵的使用。虽然上述方法公开了加合物IV(即膦醛),与氨和氰化钠、与氯化铵和氰化钠、与氨及氢氰酸的混合物、与氨及氢氰酸盐,四种情况下均可生成α-氨基腈类或其盐类,反应过程中可以不需要氯化铵的存在,即避免了氯化铵以固废的形式分离出来而存在难处理的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种氢氰酸加成工艺,该工艺在1,2-二氯乙烷作为溶剂的情况下,使分散其中的氰化钠固体与膦醛液、氨气反应制得膦腈溶液,反应过程避免了氯化铵的加入,回收1,2-二氯乙烷和氨后制得的膦腈溶液中,氨被完全除去,避免带入下道工序,使最终草铵膦产品中氯化铵的产生量大大减少。较传统工艺生产一吨草铵膦产生的氯化铵的量,减少约700kg。

[0005] 本发明通过下述技术方案实现:一种氢氰酸加成工艺,将氰化钠固体与作为溶剂的1,2-二氯乙烷均匀混合后,加入膦醛液并向其中通入氨气,待反应结束后,回收1,2-二氯乙烷及未反应的氨气,得到膦腈溶液。

[0006] 本发明是在传统工艺,即:



[0008] 的基础上,将其中的NH₄Cl替换为氨气,并以1,2-二氯乙烷为溶剂完成的氢氰酸加

成工艺,反应过程中,先将氰化钠固体与作为溶剂的1,2-二氯乙烷均匀混合后,加入膦醛溶液,再向其中通入氨气,保证反应原料的充分溶解,在本发明中,使用1,2-二氯乙烷作为溶剂的目的是,进一步提高膦醛液在溶剂中的溶解度,提高反应效率。

[0009] 进一步的,所述氰化钠固体与1,2-二氯乙烷的摩尔比控制在(0.15~0.2):1。氰化钠固体与膦醛液的摩尔比控制在0.98:1,使氰化钠能充分分散在溶剂中,并完全溶解生成的氨基腈。

[0010] 向所述氰化钠固体与1,2-二氯乙烷均匀混合并加入膦醛液后的悬浮物中通入氨气。

[0011] 所述氨气的通入速率控制在20~40kg/h,合理控制氨气的通入速率,以避免局部温度上升导致收率下降的情况发生。

[0012] 为保证氰化钠反应完成,控制所述氨气的通入时间为2.5~3h,釜内物料变得澄清透明即可。

[0013] 为达到反应平稳、易控制、收率高的特点,本发明将所述反应时间控制在4~6h,反应温度控制在30~40℃。

[0014] 在-0.06~-0.08Mpa和40~50℃下,,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0015] 本发明与现有技术相比,具有以下优点及有益效果:

[0016] (1)本发明方法涉及的工艺步骤简单,只需在氰胺化反应釜内进行2-3次物料投入,即可完成膦腈水溶液的制备,反应温度低,易于工业控制,反应时间短,缩短了单釜反应时间,更有利于工业化的大批量生产。

[0017] (2)本发明方法以氨气替代氯化铵,过程中全程无氯化铵的加入,避免反应产物膦腈水溶液携带部分氯化铵至下一工序,这些氯化铵最终以固废的形式分离出来,含水和有机杂质处理异常困难,对草铵膦生产而言具有较大的环保压力。

[0018] (3)本发明方法以1,2-二氯乙烷为溶剂,将氰化钠与1,2-二氯乙烷的摩尔比控制在(0.15~0.2):1,氰化钠固体与膦醛液的摩尔比控制在0.98:1,除能提高膦醛液和氰化钠固体的溶解度,提高反应效率外,还能提高反应收率,膦腈溶液的反应得率 $\geq 98\%$ 。

[0019] (4)本发明方法采用回收1,2-二氯乙烷和氨的方法,在在-0.06~-0.08Mpa和40~50℃下,可将1,2-二氯乙烷和氨一并蒸出,1,2-二氯乙烷中的氨可被完全除去,避免传统工艺在50℃以下负压脱氨,而并未将水脱出来,水中仍能溶解大量的氨,本发明得到的膦腈水溶液再用于下一工序时,即避免了氨回收不完全,并带入下道工序后与盐酸反应生成氯化铵,对草铵膦生产过程中废水的处理而造成的环保压力。

[0020] (5)本发明将通氨速率和通氨时间分布控制在20~40kg/h和 2.5~3h,能提高反应速率,避免局部温度上升导致收率下降的情况,有利于反应的顺利进行。

具体实施方式

[0021] 下面将本发明的发明目的、技术方案和有益效果作进一步详细的说明。

[0022] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对所要求的本发明提供进一步的说明,除非另有说明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技

术人员通常理解的不同含义。

[0023] 本发明是针对Strecker法合成草铵膦的工艺过程中使用氰化钠固体、氯化铵溶液和膦醛液反应制备膦脒溶液的脒胺化反应而提出的,由于传统工艺中使用氯化铵溶液,水相反应中,氨气回收后仍有5%带入下道工序,与盐酸反应生成氯化铵,这些氯化铵最终以固废的形式分离出来,含水和有机杂质,处理异常困难。在此基础上,专利文献CN1261442C揭示了一种由膦醛、氨和氰化钠,可以不需要氯化铵存在而完成的脒胺化反应,即避免了传统工艺中氯化铵以固废的形式分离出来而存在难处理的问题。但进一步的,我们希望找到一种更高效的实现方式,即:不仅能避免氯化铵的使用,同时,还能提高反应时间和产品得率,当然,从生产工艺的各项指标来看,还能进一步的降低后续处理步骤,从而满足成本效益的核算。为此,本发明揭示了一种氢氰酸加成工艺,其技术方案主要涉及了以下几个方面的改进:

[0024] (1)选择氨气替代传统工艺中氯化铵的使用,避免氯化铵以固废的形式分离出来而存在难处理的问题;

[0025] (2)选择1,2-二氯乙烷为反应溶剂,提高膦醛液在溶剂中的溶解度,提高反应得率;

[0026] (3)调整氰化钠固体、溶剂、膦醛液、氨气的加入顺序和加入比例,提高反应效率。

[0027] 以下是对本发明技术方案的进一步描述:

[0028] 本发明涉及的氢氰酸加成工艺包括:

[0029] 将氰化钠固体与作为溶剂的1,2-二氯乙烷均匀混合后,加入膦醛液并向其中通入氨气,待反应结束后,回收1,2-二氯乙烷及未反应的氨气,得到膦脒溶液。

[0030] 上述过程中,氰化钠固体与1,2-二氯乙烷的摩尔比可控制在(0.15~0.2):1,如优选摩尔比0.18:1。氰化钠固体与膦醛液的摩尔比控制在0.98:1。

[0031] 本发明方法中,先按比例将氰化钠固体与作为溶剂的1,2-二氯乙烷均匀混合后,按比例加入膦醛液,然后再向悬浮物中通入氨气,合理控制氨气的通入速率,氨气的通入速率可控制在20~40kg/h,以避免局部温度上升导致收率下降的情况发生。为保证氰化钠反应完成,氨气的通入时间控制在2.5~3h,釜内物料变得澄清透明即可停止通氨,反应完成,反应时间可控制在4~6h,反应温度控制在30~40℃。

[0032] 待上述反应完成后,在-0.06~-0.08Mpa和40~50℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到膦脒溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。具有反应温度低,易于工业控制,反应时间短,缩短了单釜反应时间,便于工业化大批量生产等优点。

[0033] 下面以几个典型实施例来列举说明本发明的具体实施方式,当然,本发明的保护范围并不局限于以下实施例。

[0034] 实施例1:

[0035] 一种氢氰酸加成工艺,在脒胺化反应釜内,投入1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.15:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为20kg/h,通入时间

为2.5h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0036] 控制上述反应时间为4h,反应温度为30℃,待反应结束后,在-0.06Mpa和40℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0037] 实施例2:

[0038] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.2:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为40kg/h,通入时间为3h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0039] 控制上述反应时间为6h,反应温度为40℃,待反应结束后,在-0.08Mpa和50℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0040] 实施例3:

[0041] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.19:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为30kg/h,通入时间为2.6h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0042] 控制上述反应时间为5h,反应温度为35℃,待反应结束后,在-0.07Mpa和45℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0043] 实施例4:

[0044] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.18:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为24kg/h,通入时间为2.8h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0045] 控制上述反应时间为5.5h,反应温度为38℃,待反应结束后,在-0.08Mpa和44℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0046] 实施例5:

[0047] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.15:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二

氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为33kg/h,通入时间为3h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0048] 控制上述反应时间为5h,反应温度为32℃,待反应结束后,在-0.07Mpa和48℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0049] 实施例6

[0050] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入1050L1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入100Kg氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.15:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入600L膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为35kg/h,通入时间为2.7h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0051] 控制上述反应时间为5h,反应温度为38℃,待反应结束后,在-0.08Mpa和44℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到400L膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0052] 实施例7:

[0053] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入985L1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入100Kg氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.16:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入600L膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为30kg/h,通入时间为2.5h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0054] 控制上述反应时间为6h,反应温度为35℃,待反应结束后,在-0.07Mpa和42℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到400L膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0055] 实施例8:

[0056] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入920L1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入100Kg氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.17:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入600L膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为35kg/h,通入时间为2.8h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0057] 控制上述反应时间为5.8h,反应温度为35℃,待反应结束后,在-0.06Mpa和50℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到410L膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0058] 实施例9:

[0059] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入855L1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入100Kg氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.18:1的比例均匀

混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入600L膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为40kg/h,通入时间为3h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0060] 控制上述反应时间为4.6h,反应温度为36℃,待反应结束后,在-0.065Mpa和48℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到420L膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0061] 实施例10:

[0062] 一种氢氰酸加成工艺,在氰胺化反应釜内,投入790L1,2-二氯乙烷作为溶剂后,再投入100Kg氰化钠固体,使投入的氰化钠固体和1,2-二氯乙烷按摩尔比0.19:1的比例均匀混合后,按氰化钠固体与膦醛的摩尔比为0.98:1的比例投入600L膦醛液,使氰化钠固体和膦醛液在1,2-二氯乙烷中溶解后,向该溶液的悬浮物中通入氨气,控制氨气的通入速率为29kg/h,通入时间为2.7h,使的釜内溶液变得清澈透明即可。

[0063] 控制上述反应时间为4.4h,反应温度为33℃,待反应结束后,在-0.078Mpa和40℃下,对反应结束后的物料进行减压蒸馏,蒸出1,2-二氯乙烷和未反应的氨气后,得到400L膦腈溶液。操作时,蒸出的气态1,2-二氯乙烷经冷凝回收,回收之后的尾气进入三级氨吸收,最终得到25%的氨水,然后解析释放出氨气循环使用。

[0064] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明做任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化,均落入本发明的保护范围之内。