



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104557580 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201510046412.3

(22)申请日 2015.01.29

(73)专利权人 重庆紫光化工股份有限公司  
地址 402161 重庆市永川区化工路426号

(72)发明人 丁永良 郑道敏 李珍名 徐代行  
金海琴

(74)专利代理机构 上海光华专利事务所 31219  
代理人 李强

(51) Int. Cl.

C07C 229/16(2006.01)

C07C 227/18(2006.01)

C07C 227/40(2006.01)

C01C 1/246(2006.01)

(56)对比文件

CN 1172070 A,1998.02.04,权利要求1-2.

CN 103265443 A,2013.08.28,权利要求1-2,实施例1-3.

CN 1594281 A,2005.03.16,权利要求1-3,实施例1-3.

审查员 云益鸣

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种亚氨基二乙酸的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种亚氨基二乙酸的制备方法,包括以下步骤:A)将亚氨基二乙腈用氢氧化钠水解成亚氨基二乙酸二钠盐溶液;B)向此水解液中加入硫酸铵或者硫酸氢铵至一定pH,中和过量的氢氧化钠和部分亚氨基二乙酸二钠盐,同时回收产生的氨制成氨水或者液氨;C)加硫酸调节pH,降温结晶、分离得到亚氨基二乙酸,滤液浓缩分离硫酸钠后套用至下批次反应。用硫酸铵或者硫酸氢铵代替部分硫酸对亚氨基二乙腈碱解液进行酸化,可有效解决酸化时放热剧烈的问题,同时将附加值低的硫酸铵或者硫酸氢铵转化成附加值高的氨。

1. 一种亚氨基二乙酸的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - A)将亚氨基二乙腈用氢氧化钠水解成亚氨基二乙酸二钠盐溶液;
  - B)向此水解液中加入硫酸铵或者硫酸氢铵至一定pH,中和过量的氢氧化钠和部分亚氨基二乙酸二钠盐,同时回收产生的氨制成氨水或者液氨;
  - C)加硫酸调节pH,降温结晶、分离得到亚氨基二乙酸,滤液浓缩分离硫酸钠后套用至下批次反应;所述步骤B)pH为8-10。
2. 如权利要求1所述亚氨基二乙酸的制备方法,其特征在于,所述步骤B)pH为9.0-9.5。
3. 如权利要求1或2所述亚氨基二乙酸的制备方法,其特征在于,所述步骤C)pH为2.0-2.5。

## 一种亚氨基二乙酸的制备方法

### 技术领域

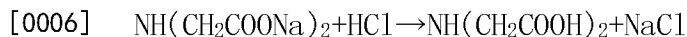
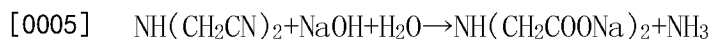
[0001] 本发明属于精细化工技术领域,尤其涉及一种亚氨基二乙酸的制备方法。

### 背景技术

[0002] 亚氨基二乙酸又名二甘氨酸、氨基二乙酸,简称IDA,分子式为 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ,是一种重要的精细化工产品,具有很强的络合作用,能和多种金属离子形成螯合物,其在农药、染料、化工、水处理、医药、功能高分子、电子等方面有着广泛应用,是农药、制药、橡胶、表面活性剂、络合剂、食品添加剂、电镀工业、合成金属表面处理剂及其离子交换树脂等的重要原料和中间体。

[0003] 国内工业化生产亚氨基二乙酸的方法主要有四种,亚氨基二乙腈碱水解法、亚氨基二乙腈酸水解法、氯乙酸法与二乙醇胺氧化法。其中,氯乙酸法是将氯乙酸与氨水、氢氧化钙反应后,用盐酸酸化,生成亚氨基二乙酸盐,静置结晶,抽滤,酸洗,将其溶于热水,加入氢氧化钠溶液,生成亚氨基二乙酸,结晶、分离、干燥后得到产品,该方法工艺成熟,但具有流程长、产品纯度低、成本高、“三废”严重等缺点;亚氨基二乙腈酸水解法是将亚氨基二乙腈与盐酸或者硫酸水解直接得到亚氨基二乙酸和氯化铵或者硫酸铵;二乙醇胺氧化法和亚氨基二乙腈碱水解法都是先将原料变成亚氨基二乙酸二钠盐,然后用盐酸或硫酸酸化得到亚氨基二乙酸和氯化钠或者硫酸钠的混合物,再分离得到亚氨基二乙酸,反应方程式如下:

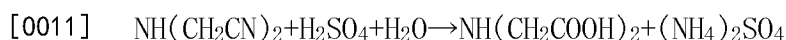
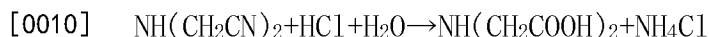
[0004] 1)亚氨基二乙腈碱水解法



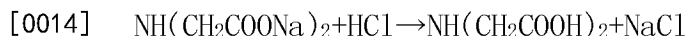
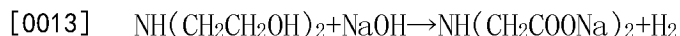
[0007] 或:



[0009] 2)亚氨基二乙腈酸水解法



[0012] 3)二乙醇胺氧化法



[0015] 或:



[0017] 目前,亚氨基二乙腈碱水解后酸化法是最为常用的亚氨基二乙酸的制备方法,常用的分离方法是将亚氨基二乙酸二钠盐用盐酸或者硫酸酸化成亚氨基二乙酸和相应的无机盐,利用亚氨基二乙酸在水中溶解度小而无机盐在水中溶解度大的特性将二者分离开,母液连续套用;或者将亚氨基二乙酸二钠盐酸化成亚氨基二乙酸一钠盐和氯化钠或者硫酸钠,再利用亚氨基二乙酸一钠盐与无机盐的溶解度特性先分离出无机盐,再酸化分离得到

亚氨基二乙酸,母液套用。因为亚氨基二乙腈水解液呈强碱性,加入硫酸酸化初期时反应剧烈,释放出大量的热量,造成反应局部过热,产品部分炭化,颜色变深,反应较难控制,常需要加入活性炭脱色来改善产品的外观。

### 发明内容

[0018] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种亚氨基二乙酸的制备方法,用硫酸铵或者硫酸氢铵代替部分硫酸对亚氨基二乙腈碱解液进行酸化,同时将附加值低的硫酸铵或者硫酸氢铵转化成附加值高的氨。该方法操作简单,可有效解决酸化时放热剧烈的问题。

[0019] 本发明提供了一种亚氨基二乙酸的制备方法,包括以下步骤:

[0020] A)将亚氨基二乙腈用氢氧化钠水解成亚氨基二乙酸二钠盐溶液;

[0021] B)向此水解液中加入一定量的硫酸铵或者硫酸氢铵至一定pH,中和过量的氢氧化钠和部分亚氨基二乙酸二钠盐,同时回收产生的氨制成氨水或者液氨;

[0022] C)加硫酸调节pH,降温结晶、(过滤)分离得到亚氨基二乙酸,滤液浓缩(过滤)分离硫酸钠后套用至下批次反应。

[0023] 优选的,所述步骤B)pH为8-10,更优的,pH为9.0-9.5。

[0024] 优选的,所述步骤C)pH为2.0-2.5。

[0025] 实验结果表明,本发明得到亚氨基二乙酸纯度可达99.0%以上,硫酸铵或者硫酸氢铵中氨的回收率可达90%以上。

### 具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种亚氨基二乙酸的制备方法,包括以下步骤:A)将亚氨基二乙腈用氢氧化钠水解成亚氨基二乙酸二钠盐溶液;B)向此水解液中加入一定量的硫酸铵或者硫酸氢铵至一定pH,中和过量的氢氧化钠和部分亚氨基二乙酸二钠盐,同时回收产生的氨制成氨水或者液氨。C)加硫酸调节pH,降温结晶、分离得到亚氨基二乙酸,母液浓缩分离硫酸钠,母液套用至下批次反应。

[0027] 本发明对所有原料的来源并没有特殊的限制,为市售即可。

[0028] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种亚氨基二乙酸收率的制备方法进行详细描述。

[0029] 实施例1:

[0030] 将亚氨基二乙腈(100g,95%,1mol)用氢氧化钠溶液(585g,15%,2.2mol)60-65℃水解,水解完后加热至100℃,保温1h,冷却至60℃,分批加入硫酸铵调节pH=9.5,反应释放出的氨气用水吸收,继续滴加93wt%的硫酸中和至pH值为为2.0,冷却至40℃保温1h,过滤,滤饼用15ml水洗涤,干燥,得到白色的亚氨基二乙酸固体。得到的滤液蒸水浓缩,分离出硫酸钠,滤液套用至下批次,连续套用三批次,套用后三批次数据见下表。

[0031]

反应批 次	亚氨基二 乙腈(95%, g)	硫酸铵 (99%)	亚氨基二乙 酸(g)	含量(%)	收率(%)	氨水质量 (g)	氨水浓 度(%)	氨回收率 (%)
1	100.0	51.5	130.3	99.25	97.25	98.3	12.5	93.5
2	100.0	53.2	130.7	99.16	97.42	95.1	13.1	91.8
3	100.0	52.7	129.9	99.18	96.86	106.4	11.9	94.2

[0032] 实施例2:

[0033] 将亚氨基二乙腈(100g,95%,1mol)用氢氧化钠溶液(585g,15%,2.2mol)60-65℃水解,水解完后加热至100℃,保温1h,冷却至60℃,分批加入硫酸氢铵调节pH=9.5,反应释放出的氨气用水吸收,继续滴加93wt%的硫酸中和至pH值为2.0,冷却至40℃保温1h,过滤,滤饼用15ml水洗涤,干燥,得到白色的亚氨基二乙酸固体。得到的滤液蒸水浓缩,分离出硫酸钠,滤液套用至下批次,连续套用三批次,套用后三批次数据见下表。

[0034]

反应批 次	亚氨基二乙 腈(95%, g)	硫酸氢铵 (99%)	亚氨基二乙 酸(g)	含量(%)	收率(%)	氨水质量 (g)	氨水浓 度(%)	氨回收率 (%)
1	100.0	46.5	130.7	99.27	97.58	56.1	11.4	93.9
2	100.0	45.9	130.6	99.34	97.61	48.9	12.7	92.5
3	100.0	45.3	130.6	99.39	97.60	52.0	11.9	93.3

[0035] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,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,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。