

草甘膦合成工艺研究进展

陈 丹¹, 李 健⁴, 李国儒³, 陈标华¹, 银凤翔^{2,3}

(¹北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; ²北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029;

³北京化工大学常州先进材料研究院, 江苏 常州 213164; ⁴红太阳集团有限公司, 江苏 南京 211300)

摘 要: 综述了国内外合成草甘膦的各种工艺路线和最新研究成果, 重点介绍了甘氨酸路线和亚氨基二乙酸 (IDA) 路线, 并结合国内外的实际情况, 深入分析比较了这两种路线的优缺点。以氢氰酸为原料的 IDA-空气 (氧气) 催化氧化工艺路线最具竞争优势, 国外由于氢氰酸价格低廉而普遍采用这种路线。我国受氢氰酸原料的限制, 草甘膦生产目前仍以甘氨酸-亚磷酸二甲酯路线为主, IDA 路线为辅, 但是随着氢氰酸生产技术的突破, IDA 路线终将成为我国草甘膦生产的主流工艺路线。文章还简要介绍了一些新型的具有原子经济性的草甘膦合成工艺, 如生物催化法和光化学法等, 这些方法都有望在未来得到突破。

关键词: 双甘膦; 草甘膦; 合成; 甘氨酸; 亚氨基二乙酸

中图分类号: O 6-1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6613 (2013) 07-1635-07

DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2013.07.031

Synthesis technologies for glyphosate

CHENDan¹, LIJian⁴, LIGuoru³, CHENBiaohua¹, YINFengxiang^{2,3}

(¹College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; ²State Key Laboratory of Organic-inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

³Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, Jiangsu, China; ⁴Redsun Group Co., Ltd., Nanjing 211300, Jiangsu, China)

Abstract: In this article, various synthesis routes and research results for glyphosate are introduced. The aminoacetic acid route and the iminodiethanoic acid route of glyphosate are reviewed in details. The IDA-air (oxygen) catalytic oxidation route using hydrocyanic acid as raw materials is the most advanced synthesis route for glyphosate and used widely abroad owe to the low price of hydrocyanic acid. In China, there is no appropriate source of hydrocyanic acid so far, the aminoacetic acid-dialkyl phosphite route still is the main synthesis routes and the IDA route for glyphosate is the second, but the IDA route will become the most primary route as soon as the production technology of hydrocyanic acid gets breakthrough in the future. At last, some new synthesis routes for glyphosate with atom economy are introduced briefly, such as biological catalysis method and photochemical method, which are expected to get breakthrough in the future.

Key words: *N*-phosphonomethyliminodiacetic acid; glyphosate; synthesis; aminoacetic acid; iminodiethanoic acid

草甘膦, 化学名称为 *N*-磷酰基甲基甘氨酸 [*N*-(phosphonomethyl)glycine], 在我国又俗称农达、农民乐。草甘膦的除草机理是通过内吸传导作用来抑制植物的光合作用而将杂草杀死^[1], 因而对人和

收稿日期: 2012-12-06; 修改稿日期: 2013-02-03。

基金项目: 常州市科技支撑计划 (工业) 项目 (CE20120034)。

第一作者: 陈丹 (1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事合成草甘膦新型催化剂的研发。E-mail 2010000011@grad.buct.edu.cn。联系人: 银凤翔, 博士, 教授, 主要研究方向是工业催化。E-mail yinfx@mail.buct.edu.cn。

动物无毒无害。另外,草甘膦入土后易被微生物降解,不会污染土壤和地下水^[2],因此草甘膦是一种高效、广谱、低毒且环境友好的灭生性除草剂^[3]。基于以上众多优点,草甘膦一经问世就得到了广泛应用,特别是转基因作物的大面积种植,更使得全球对草甘膦的需求不断增长^[4]。目前草甘膦的市场销售额约为 150 亿美元,占整个农药市场销售额的 50%。2012 年是草甘膦生产企业争夺市场份额的关键时期,经过 14 个月的持续涨价,草甘膦原药价格在 2008 年后首次突破 3 万元/吨,这让草甘膦生产企业看到了新的希望。但是草甘膦行业仍然面临很多问题:我国主要以草甘膦制剂产品为主,尽管草甘膦原药价格持续上涨,但是草甘膦制剂却基本维持原价。另外,近年草甘膦制剂企业盲目扩张,导致市场出现供大于求的局面,再加上环保和反倾销等问题,我国的草甘膦生产企业仍然面临着激烈的竞争。为了提高自身的竞争力,近年来这些企业都在大力降低生产成本,提高产品质量。草甘膦合成工艺路线繁多,由于选择的工艺路线和原料不同,草甘膦的生产成本和产品质量则相差悬殊,因此,企业在进行草甘膦生产前不得不对生产工艺路线和原料进行慎重的选择和考虑。本文主要综述了目前主要的草甘膦合成工艺路线,比较它们的优缺点,并结合国内的情况,提出适合我国企业的草甘膦生产工艺路线。

1 草甘膦合成路线

20 世纪 70 年代,美国孟山都公司对草甘膦的合成方法进行了大量的研究和报道,后来国内的沈阳化工研究院也开始研究草甘膦的合成方法。经过多年的研究,开发出不少的草甘膦合成路线,但是目前已经实现工业化的只有甘氨酸路线和亚氨基二乙酸(IDA)路线^[5]。我国主要采用甘氨酸路线,而国外由于具有原料优势,主要采用亚氨基二乙酸路线。

1.1 甘氨酸路线

甘氨酸路线的基本过程是首先以氯乙酸或氢氰酸等原料合成甘氨酸,然后甘氨酸再与其它原料反应合成草甘膦。由于采用原料的不同,甘氨酸路线又可以分为不同的工艺路线,具体分类如图 1 所示。从工艺路线分类来看,不管采用哪种路线,都要经过甘氨酸合成这个步骤,因此,合成价格低廉、质量优良的甘氨酸成为甘氨酸路线的关键之一。由于采用的原料不同,合成甘氨酸也有不同的工艺路线。

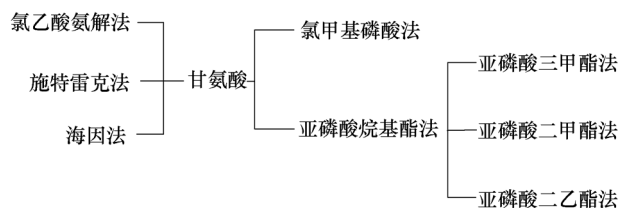


图 1 甘氨酸路线分类

1.1.1 甘氨酸的合成

甘氨酸是最简单的氨基酸,广泛应用于医药、生物、食品、化工等领域。甘氨酸的合成方法很多,但是目前主要采用氯乙酸氨解法、施特雷克法(Strecker)以及海因法(Hydantion)来合成^[6-7]。

以氯乙酸、氨为原料合成甘氨酸的方法称为氯乙酸氨解法^[8]。这种方法工艺操作复杂,生产成本很高,同时由于生成副产物氯化铵和甲醛而导致废水处理成本高,并且生成的甘氨酸纯度仅有 95% (其中含有较多的氯化物)。由于存在种种缺点,这种方法在国外已经被淘汰。但是在国内,由于其它方法受氢氰酸原料的限制而发展比较缓慢,甘氨酸合成仍以氯乙酸氨解法为主。

传统的施特雷克法是将氰化钠、甲醛和氯化铵混合反应,反应完成后加入冰乙酸、乙醇、硫酸和氢氧化钡,经过一系列的处理最终得到硫酸钡和甘氨酸^[9]。这种方法的优点是适合大规模生产,但是存在产品质量差、工艺路线长、环境污染严重等缺点。基于此,国外利用廉价的氢氰酸代替氰化钠作原料对传统的施特雷克法进行了改进。改进后的施特雷克法不仅收率高、工艺简短,而且原料氢氰酸来自丙烯腈生产的副产物,一方面节省了生产成本,另一方面得到了纯度较高的甘氨酸(可达 99% 以上),因此改进的施特雷克法得到了国外甘氨酸生产企业的青睐。但是此法仍然存在一些缺点,如原料氢氰酸易挥发且有剧毒、无法远距离运输、存在很强的地域限制等。

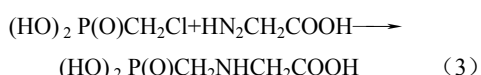
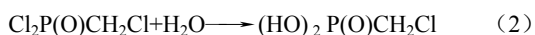
以羟基乙腈和氨为原料合成甘氨酸的方法称为海因法。海因法其实就是改进的施特雷克法的进一步发展,由于改进的施特雷克法使用氢氰酸作原料存在很强的地域限制,所以要打破这种限制就要寻找合适的氢氰酸的替代品。羟基乙腈是氢氰酸和甲醛的加成产物,沸点为 183℃,在高温下易分解为氢氰酸和甲醛^[10],因此可以作为氢氰酸的替代品生产甘氨酸。这种方法用羟基乙腈为原料合成甘氨酸,既解决了施特雷克法的问题,又保留了原有方法的优点,具有生产成本低、工艺简短、三废少、

产品纯度高的优势。

通过以上方法合成的甘氨酸，再经与其它原料反应合成草甘膦。由于使用的原料不同，合成草甘膦的方法可以分为氯甲基磷酸法和亚磷酸烷基酯法。

1.1.2 氯甲基磷酸法合成草甘膦

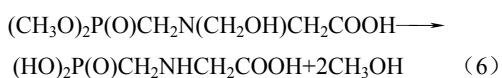
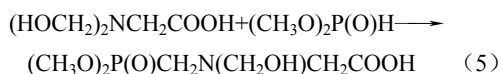
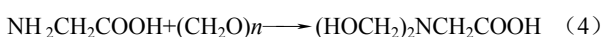
氯甲基磷酸法采用甘氨酸、多聚甲醛和三氯化磷为原料来合成草甘膦，主要的反应方程式如式 (1) ~ 式 (3)。



这种方法具有工艺路线短、原料种类少的优势。但是由于原料三氯化磷腐蚀性较强，生产周期长，成本高，安全性差且收率很低（仅有 40% 左右），难以实现大规模生产，目前该方法已经被淘汰。

1.1.3 亚磷酸烷基酯法合成草甘膦

亚磷酸烷基酯法是以甘氨酸、多聚甲醛和亚磷酸烷基酯为原料，经加成、水解反应合成草甘膦的方法。这种方法根据原料亚磷酸烷基酯的不同又可分为亚磷酸三甲酯法、亚磷酸二乙酯法以及亚磷酸二甲酯法。其中，亚磷酸三甲酯法^[11]原料成本高，工艺条件要求苛刻；亚磷酸二乙酯法^[12]产品的收率和质量均不高；而亚磷酸二甲酯法由于优势明显，成为草甘膦合成的主要方法，主要的反应方程式如式 (4) ~ 式 (6)^[13]。



亚磷酸二甲酯法^[14]由沈阳化工研究院于 1987 年研究开发成功，目前已经实现了工业化，甘氨酸-亚磷酸二甲酯路线也已成为我国草甘膦生产主要采用的工艺路线。亚磷酸二甲酯法合成草甘膦工艺过程相对简单、原料来源广、产品纯度高，且三废排放少。同时随着生产技术不断改进，亚磷酸二甲酯法已经实现了连续化生产工艺，并且采用全自动 DCS 控制系统，实现了生产过程的最优化，不仅大幅降低了生产成本，而且产品质量更加稳定，生产过程中产生的三废也得到了很好的循环利用^[15-16]，参加反应的原子几乎全部转化为产物和有用的副产物，原子经济性几乎达 100%，实现了草甘膦的清

洁生产。

这种方法也存在一些不容忽视的缺陷：三乙胺和甲醇的大量使用增加了溶剂回收的费用和环保压力。虽然科研工作者一直致力于不使用三乙胺的环保工艺的改进，但是即使改进了生产技术，这种方法合成草甘膦的收率也仅为 80.12%^[17]，仍有待提高。但是甘氨酸-亚磷酸二甲酯路线在我国起步较早，经过多年的发展，工艺条件已比较成熟，生产技术和设备等方面也有很大改进，并且由于其它工艺路线在我国仍然存在原料或技术障碍，所以短期内甘氨酸-亚磷酸二甲酯路线仍将是我国生产草甘膦的主流路线。

1.2 亚氨基二乙酸 (IDA) 路线

亚氨基二乙酸路线是先合成亚氨基二乙酸 (IDA)，然后 IDA 与甲醛、亚磷酸（或用三氯化磷代替亚磷酸^[18]）等反应生成双甘膦，双甘膦再经氧化得到草甘膦，反应基本流程如图 2 所示。

亚氨基二乙酸路线是目前世界上最先进的草甘膦生产工艺，使用这种路线生产的草甘膦占据草甘膦总产量的 75% 以上^[19]，全球最大的草甘膦生产商——美国孟山都公司就是采用这种路线进行草甘膦生产的^[20]。这种路线的关键之一是中间产物亚氨基二乙酸 (IDA) 的合成，根据所需起始原料的不同，合成 IDA 主要有如图 3 所示的方法。

1.2.1 氯乙酸法

氯乙酸法是我国合成 IDA 最早使用的方法，该

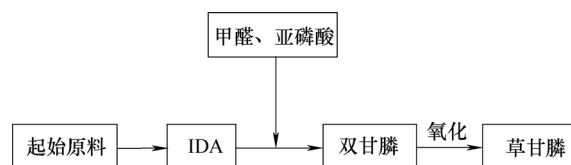
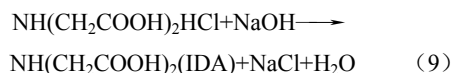
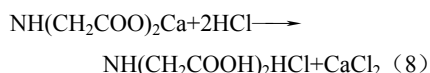
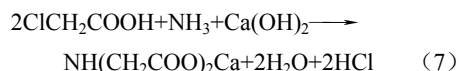


图 2 IDA 路线流程图



图 3 IDA 的合成方法

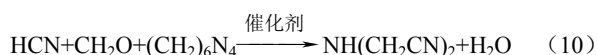
方法以氯乙酸、氨和石灰为原料,经氨化生成亚氨基二乙酸盐,再用碱中和得到 IDA,主要的反应方程式如式(7)~式(9)^[21]。



氯乙酸法合成 IDA 使用的原料氯乙酸廉价易得,生产条件温和,但是工艺路线较长,产品收率低(70%左右),且产生大量含酸废水,因此限制了其应用,目前已经被淘汰。

1.2.2 氢氰酸法

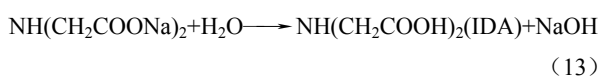
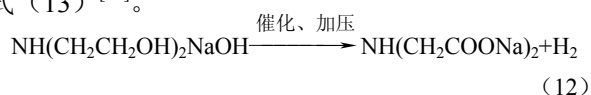
氢氰酸法是国际上合成 IDA 的主要方法,以氢氰酸、甲醛和乌洛托品等为原料来反应制备亚氨基二乙腈,然后经水解、酸化得 IDA,主要的反应方程式如式(10)、式(11)^[22]。



氢氰酸法适宜大规模生产,并且生产效率高,IDA 纯度可高达 95%。目前国外采用这种方法生产 IDA 时,其原料氢氰酸来源于生产丙烯腈的副产尾气,具有原料成本价格低的优势,更重要的是实现了清洁生产和综合利用。然而在我国由于没有低廉的氢氰酸来源,导致了这种方法没有得到很好的推广。目前,四川化工研究院和重庆紫光化工厂已经掌握了天然气制氢氰酸的技术^[23],并已实现投产。随着我国对丰富的天然气资源的开发利用技术和天然气制氢氰酸技术的不断进步和逐步成熟,氢氰酸法制 IDA 将逐渐成为我国生产 IDA 的主流方法。

1.2.3 二乙醇胺法

二乙醇胺法是目前我国 IDA 合成主要使用的方法之一,该法以二乙醇胺和氢氧化钠为原料,经催化脱氢制备 IDA,主要的化学方程式如式(12)、式(13)^[21]。

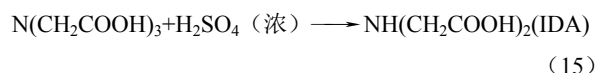
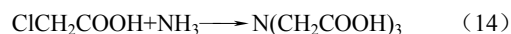


这种方法工艺简单,有关研究也开展得较早,据国内外专利报道,在该方法中使用非晶态合金作

催化剂,同时采用双极性膜电渗技术合成 IDA 时,二乙醇胺的转化率高达 99%,生成 IDA 的收率达 95%^[24],催化剂可重复使用。但是由于我国缺少原料二乙醇胺的来源,进口的成本又较高,因此这种方法的大规模工业化受到了制约。

1.2.4 氮川三乙酸法

氮川三乙酸法由氯乙酸和氨反应得到氮川三乙酸,再经氧化脱甲基得到 IDA,主要的化学方程式如式(14)、式(15)^[13]。



氮川三乙酸法的优点是原料价格低廉,路线简短,产品收率高;缺点是产品收率对反应条件太敏感^[25],因此未能实现大规模工业化。

另外还有羟基乙腈法和溴乙酸乙酯法,这两种方法由于都存在工艺路线长、原料昂贵、生产成本高等问题,因而都没有得到大规模应用。

IDA 路线的共同点是先经过亚氨基二乙酸合成双甘膦,双甘膦再氧化得到最终产物草甘膦,因此,双甘膦氧化合成草甘膦是 IDA 路线的又一关键步骤。双甘膦的氧化可以分为化学氧化法和催化氧化法。化学氧化一般选用无机酸或无机盐、双氧水等做氧化剂,常用的化学氧化法有浓硫酸氧化法、过氧化氢氧化法和电解氧化法。其中,浓硫酸氧化法^[26-28]由于存在产品质量不好、污染严重等缺点已被淘汰。过氧化氢氧化法^[29-36]是我国唯一实现工业化生产并且目前还在应用的化学氧化法,但是这种方法需使用大量的双氧水,而且氧化温度难以控制;另外,反应母液中含有大量的金属盐,不仅导致分离困难,而且降低了草甘膦的收率和纯度。电解氧化法^[37-38]由于能耗太高,还未实现工业化。

催化氧化法合成草甘膦一般采用氧气或含氧气体作氧化剂,在催化剂的作用下由双甘膦合成草甘膦,属于绿色化学的范畴,并且产品收率和纯度均较高。高效催化剂的选择、制备和回收利用则是该工艺的关键。1976 年, Hershman^[39]首先采用活性炭作催化剂来合成草甘膦,在反应温度 75~150℃、反应压力 0.1~0.7 MPa 的条件下,选用比表面积 400~1600 m²/g、粒度小于 325 目的粉末活性炭或粒度大于 20 目的颗粒活性炭作催化剂,含分子氧气体作氧化剂来合成草甘膦。随后 Chou^[40-41]和 Pinel 和 Besson 等^[42-43]研究了活性炭表面的官能团对其催化性能的影响,结果表明在双甘膦催化氧化合成

草甘膦的反应中，起催化作用的是活性炭表面的含氮碱性位点，因此减少活性炭表面酸性官能团的数量或者增加活性炭表面碱性官能团的数量都可以提高活性炭的催化活性，这为活性炭催化剂的制备和改性提供了理论指导。国内的韦少平等^[44]、周曙光等^[45]使用活性炭作催化剂、氧气作氧化剂，对双甘膦催化氧化合成草甘膦工艺进行了优化，使草甘膦的收率提高到了 97.1%，产品纯度达到 97.0% 以上。使用活性炭催化氧化双甘膦合成草甘膦由于具有成本低、产品收率高且对环境友好等众多优点，自开发以来得到了人们的广泛重视，目前在我国已经实现了工业化生产。Franz^[46]和 Martin Ramon^[47]报道了将贵金属负载在活性炭上，使用空气或含氧气体催化氧化双甘膦合成草甘膦的方法，草甘膦收率和纯度都较高，并且甲醛含量也比较低，但是存在成本高、贵金属淋失严重等问题，随着研究的深入这些问题正在不断得到解决^[48-55]。目前，美国孟山都公司和陶氏益农公司都采用活性炭负载贵金属作催化剂、空气催化氧化双甘膦的方法来合成草甘膦^[56]，国内使用这种方法合成草甘膦也已经到了中试阶段，降低使用贵金属催化剂的生产成本仍是我国草甘膦生产企业亟待解决的问题。常见的过渡金属如铝、铁、镍、锰、钴、铅、铬、钨、钼、钒、银、锡、铈等的盐或络合物也都可作为催化氧化双甘膦合成草甘膦的催化剂^[57]；Fields 等^[58]报道了在过渡金属和助催化剂联吡啶的作用下，催化氧化合成草甘膦的方法，草甘膦选择性为 94%，草甘膦收率为 95%。采用过渡金属催化剂，一般直接在反应中加入过渡金属催化剂，虽然反应后易与草甘膦分离，但是难以实现重复利用；同时过渡金属催化剂的催化效果不及贵金属催化剂，双甘膦转化率和产品选择性都较低。

对比甘氨酸路线和 IDA 路线可以得知，合成草甘膦最具竞争优势的是以氢氰酸为原料的 IDA-空气（氧气）催化氧化路线。但是我国当前的国情决定了我国今后在很长一段时间内还将是甘氨酸-亚磷酸二甲酯路线为主，IDA 路线并存的局面。

1.3 其它的草甘膦合成路线

目前，我国主要采用的甘氨酸-亚磷酸二甲酯生产草甘膦的路线与世界上最先进的氢氰酸-亚氨基二乙酸路线相比还存在一定的差距。但是即使是最具竞争优势的以氢氰酸为原料的 IDA-空气（氧气）催化氧化路线仍不完美，目前世界上主要的草甘膦生产企业在双甘膦催化氧化生产草甘膦这一核心步

骤选择的是负载了贵金属的活性炭作催化剂，催化剂的生产成本仍居高不下，因而难以被其它的草甘膦生产企业所接受，因此许多的科研工作者仍在致力于开发成本低廉且对环境友好的草甘膦生产新工艺的研究。王红明等^[59]、郭钰来等^[60]和李健等^[61]分别提出了在紫外光源照射、超声波和微波的条件下使用活性炭联合催化双甘膦合成草甘膦的方法；中国科学技术大学研究出了一种光化学法生产草甘膦的新工艺，这种方法不用使用催化剂，完全实现了绿色生产，草甘膦的产率可达 90%，目前已进入中试放大阶段^[21]；浙江工业大学郑裕国等^[62]开发了使用生物催化法合成亚氨基二乙酸的新工艺，这种方法不仅生产成本低而且产率高，易于工业化生产，有望实现大规模使用。原子经济性是绿色化学的核心之一，近年来原子经济性越来越多地被用来作为评价草甘膦合成路线优劣的标准^[63]，这就要求采用的工艺要最大限度地原料转化为产物，并最大限度地减少无用的副产物产生。从减少三废的角度出发，刘根夫^[16]提出了甲烷精制和亚磷酸二甲酯低温酯化等一系列的提高原子经济性的方法，另外，亚磷酸二甲酯法生产草甘膦的过程中连续化生产和全自动 DCS 控制系统的使用也大大提高了原子经济性。

2 结论与展望

甘氨酸路线合成草甘膦是我国的传统工艺，经过多年的发展，甘氨酸路线不仅工艺操作条件成熟，产品收率和质量也得到了很大提高。但是甘氨酸路线仍存在一些缺点，如工艺路线相对较长，生产过程中使用的大量有机溶剂回收困难，与国际上的主流工艺以氢氰酸为原料的 IDA 路线相比仍存在较大差距。

IDA 路线在我国起步较晚，但是近几年得到了飞速发展。与甘氨酸路线相比，这种路线具有工艺路线简短、产品质量好、三废低、副产物少的优点。以氢氰酸为原料的 IDA 路线虽然在我国已实现工业化，但是还存在一定的问题：由天然气和氨合成的氢氰酸浓度较低，需要进一步浓缩才能进行反应。目前制约我国氢氰酸为原料的 IDA 路线的瓶颈是高质量的氢氰酸原料，一旦这个问题得到解决，氢氰酸为原料的 IDA 路线将成为我国草甘膦合成的主导路线。

其它合成草甘膦的新工艺，如生物法合成草甘膦中间体亚氨基二乙酸和原子经济的合成方法，虽

然目前没有得到大规模应用,但是极具研究价值,有望在将来有所突破。

参 考 文 献

- [1] Duke S O, Powles S B. Glyphosate: A once-in-a-century herbicide[J]. *Pest Manag. Sci.*, 2008, 64 (4): 319-325.
- [2] 任不凡, 雷崧僧. 草甘膦及其研究进展[J]. *农药*, 1998, 37 (7): 1-3.
- [3] Murtaza F A, William C S. Closing down on glyphosate inhibition-with a new structure for drug discovery[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2001, 6 (98): 2944-2946.
- [4] 王佩琳, 龙晓钦. 亚氨基二乙酸法草甘膦已成为我国主流工艺[J]. *化学工业*, 2008, 26 (8): 28-33.
- [5] 周曙光. 双甘膦催化氧化制草甘膦过程研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [6] 柯敏, 韦少平, 翁德宏, 等. 草甘膦两大工艺路线比较和展望[J]. *化工技术与开发*, 2011, 40 (1): 28-30.
- [7] 徐泽辉, 刁春霞, 黄亚茹, 等. 甘氨酸的生产现状及发展趋势[J]. *石油化工技术经济*, 2004, 5: 41-45.
- [8] 茆庆文. 草甘膦生产工艺综述及其发展趋势[J]. *安徽化工*, 2008, 34 (3): 5-7.
- [9] 胡卫国. 甘氨酸合成与分离新工艺的研究[D]. 天津: 天津大学, 2005: 10-12.
- [10] 胡志鹏. 草甘膦生产工艺路线比较[J]. *化学工业*, 2008, 26 (2): 31-35.
- [11] Donadello A. Method for the preparation of *N*-phosphonomethyl glycine: US, 5041628[P]. 1991-08-20.
- [12] Pfliegel T, Seres J, Gajary A, et al. Process for the preparation of *N*-phosphonomethyl glycine: US, 4065491[P]. 1997-12-27.
- [13] 张春艳, 张国平. 草甘膦除草剂合成工艺研究进展[J]. *淮北煤炭师范学院学报*, 2009, 30 (4): 42-46.
- [14] Hajnoczki M B, Gulyas I, Gyoker I, et al. Process for the preparation of *N*-phosphonomethyl-glycine: US, 4486359[P]. 1984-12-04.
- [15] 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.
- [16] 刘根夫. 草甘膦的清洁生产[J]. *农药*, 2005, 44 (12): 549-564.
- [17] Zhou Ji, Li Jian, An Ran, et al. Study on a new synthesis approach of glyphosate[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2012, 60: 6279-6285.
- [18] Maase M, Drogemuller M. Method for producing *N*-phosphonomethyl iminodiacetic acid: US, 7084298[P]. 2006-08-01.
- [19] 张海滨, 张小宏, 王建清. 亚氨基二乙酸法草甘膦生产成本探讨和降低成本对策[J]. *农药科学与管理*, 2007, 25 (4): 34-36.
- [20] Woodburn A T. Glyphosate: Production, pricing and use worldwide[J]. *Pest Manag. Sci.*, 2000, 56 (4): 309-312.
- [21] 胡景焕, 李福祥. 草甘膦生产的技术进展[J]. *山西化工*, 2010, 30 (1): 38-42.
- [22] 夏明, 朱红军, 刘山. 草甘膦合成工艺现状及展望[J]. *浙江化工*, 2009, 40 (9): 6-9.
- [23] 汪家铭. 草甘膦发展概况及市场前景[J]. *广州化工*, 2008, 36 (2): 18-22.
- [24] Franczyk T S. Process to prepare amino carboxylic acid salts: US, 5367112[P]. 1994-11-22.
- [25] 王冲. 催化氧化法合成草甘膦研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [26] 张海斌, 彭莲. 双甘膦氧化制草甘膦水剂方法的探讨[J]. *广东化工*, 2009, 36 (197): 153-163.
- [27] Bakel I. Process for producing *N*-phosphonomethylglycine acid: US, 4507250[P]. 1985-03-26.
- [28] Smith L R. Process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 4002672[P]. 1977-01-11.
- [29] 郭建敏, 来虎钦, 丁成荣, 等. 草甘膦的合成新工艺研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2009, 37 (3): 276-278.
- [30] 黄新, 孙亚丽, 郑宇, 等. 双氧水法合成草甘膦的研究[J]. *化学工程师*, 2008, 159 (12): 6-14.
- [31] Fields D L. Peroxide process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 5077431[P]. 1991-12-31.
- [32] Fields D L. Peroxide process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 5043475[P]. 1991-08-27.
- [33] Fields D L. Peroxide process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 5095140[P]. 1992-03-10.
- [34] Fields D L, Glowka J G, Krawczyk H, et al. Process for producing *N*-phosphonomethylglycine: EP, 0439445[P]. 1995-08-16.
- [35] Franz J E. Process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 3954848[P]. 1976-05-04.
- [36] Aust N C, Butz T, Fischer M. Method for the production of phosphonomethyl glycine: US, 6696602[P]. 2004-02-24.
- [37] Wagenknecht J H. Process for producing *N*-phosphonomethyl glycine triesters: US, 3859183[P]. 1975-01-07.
- [38] Frazier H W, Smith L R, Wagenknecht. Electrolytic process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 3835000[P]. 1974-11-10.
- [39] Hershman A. Process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 3969398[P]. 1976-07-13.
- [40] Chou S K. Process for removing surface oxides from activated carbon catalyst: US, 4624937[P]. 1986-11-25.
- [41] Chou S K. Amine oxidation using carbon catalyst having oxides removed from surface: US, 4696772[P]. 1987-09-29.
- [42] Pinel C, Landrison E, Lini H, et al. Effect of the nature of carbon catalysts on glyphosate synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 182: 515-519.
- [43] Besson M, Gallezot P, Perrard A, et al. Active carbon as catalysts for liquid phase reactions[J]. *Catalysis Today*, 2005, 102-103: 160-165.
- [44] 韦少平, 张丽娟, 李致宝, 等. 活性炭催化氧气氧化双甘膦制备草甘膦[J]. *农药*, 2009, 48 (8): 558-560.
- [45] 周曙光, 陈静, 王硕, 等. 草甘膦合成工艺的改进[J]. *精细化工*, 2009, 26 (6): 605-608.
- [46] Franz J E. Process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 3950402[P]. 1976-04-13.
- [47] Martin Ramon J L. Preparation of *N*-phosphonomethyl glycine by oxidation of *N*-phosphonomethyliminodiacetic acid: US, 5179228[P]. 1993-01-12.
- [48] 王冲, 陈志荣, 尹红. 催化氧化法合成草甘膦研究进展[J]. *农药*, 2005, 44 (9): 385-387.
- [49] 刘金红, 黄艳芳, 刘志军, 等. 贵金属催化剂制备条件对氧化性能的影响[J]. *农药*, 2010 (2): 100-102.
- [50] Felthouse T R. Oxidation with encapsulated *co*-catalyst: US, 4582650[P]. 1986-04-15.
- [51] Hitzler M, Thalhammer F, Hammer B. Method for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 6730813[P]. 2004-05-04.

(下转第1665页)

- 2003 (6): 300-305.
- [2] Simons D M. Polyurethane diamines: US, 2888439[P]. 959-05-26.
- [3] 刘立峰, 姜志国, 周亨近, 等. 新型端氨基聚醚的合成[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2005 (1): 103-105.
- [4] Zimmerman R L. Catalytic method for the reductive amination of poly(oxytetramethylene) glycols: US, 5003107[P]. 1991-03-26.
- [5] Rasshofer W. Polyamines. A process for the production of polyamines and their use in the production of polyurethanes: US, 4540720[P]. 1985-09-10.
- [6] Sanders J. Process for the preparation of aromatic polyamines: US, 5091582[P]. 1992-02-25.
- [7] 郁维铭, 张金龙, 杨艳, 等. 脂肪族端氨基聚醚的生产方法及其专用催化剂的制备方法: 中国, 1546550[P]. 2004-11-17.

(上接第 1620 页)

- isomers and its analogue[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2009, 68: 97-104.
- [15] Lin Z, Yang F, He X, et al. Preparation and evaluation of a macroporous molecularly imprinted hybrid silica monolithic column for recognition of proteins by high performance liquid chromatography[J]. *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216: 8612-8622.
- [16] Ou Junjie, Li Xin, Feng Shun, et al. Preparation and evaluation of a molecularly imprinted polymer derivatized silica monolithic column for capillary electrochromatography and capillary liquid chromatography[J]. *Anal. Chem.*, 2007, 79: 639-646.
- [17] Cheng Tarwu, Chen Poyen, Chen Jianging. Detection of nicotine based on molecularly imprinted TiO₂-modified electrodes[J]. *Anal. Chem. Acta*, 2009, 633: 119-126.
- [18] Yang J, Hu Y, Cai J B, et al. Selective hair analysis of nicotine by molecular imprinted solid-phase extraction: An application for evaluating tobacco smoke exposure[J]. *Food Chem. Toxicol.*, 2007, 45: 896-903.
- [19] Li H, Liu Y J, Zhang Z H, et al. Separation and purification of chlorogenic acid by molecularly imprinted polymer monolithic stationary phase[J]. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1098 (1): 66-74.
- [20] Sajonz P, Zhong G, Guiochon G. Influence of the concentration dependence of the mass transfer properties on chromatographic band profiles: Accuracy of the determination of isotherm data by frontal analysis[J]. *J. Chromatogr. A*, 1996, 731 (1): 1-25.

(上接第 1624 页)

- [3] 周建, 罗学刚, 林晓艳. 淀粉和木质素可降解发泡材料研究进展及展望[J]. 化工进展, 2006, 25 (8): 923-927.
- [4] Meltem Urgun Demirtas, Deep Singh, Krishna Pagilla. Laboratory investigation of biodegradability of a polyurethane foam under anaerobic conditions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92 (8): 1599-1610.
- [5] Hassan Mahfuz, Vijaya K Rangari, Mohammad S Islam, et al. Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35 (4): 453-460.
- [6] 朱吕民, 刘益军. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] 刘新民, 柴正鹏. 多功能复合板用聚氨酯硬质泡沫塑料的性能研究[J]. 新型建筑材料, 2006 (2): 26-29.
- [8] 魏浩, 姜志国, 吴嘉民. 交联/多相聚氨酯体系化学流变性的研究[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29 (3): 36-39.
- [9] 何岩, 魏金枝, 张彩霞. 胺锡催化剂在硬质聚氨酯泡沫塑料中的应用[J]. 化学工程师, 1999 (6): 51-52.
- [10] David W Hatchetta, Gayani Kodippili, John M Kinyanjui. FTIR analysis of thermally processed PU foam[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87: 555-561.
- [11] Fabrice Saint-michel, Laurent Chazeau. Mechanical properties of high density polyurethane foams I: Effect of the density[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66: 2700-2708.

(上接第 1640 页)

- [52] Hershman A, Gross D E, Friedman R M. Oxidation with coated catalyst: US, 4579689[P]. 1986-4-1.
- [53] Leiber M A, Ebner J R, Wan K T, et al. Use of a supplemental promoter in conjunction with a carbon-supported, noble-metal-containing catalyst in liquid phase oxidation reactions: US, 6586621B2[P]. 2003-07-01.
- [54] Ebner J R, Leiber M A, Wan K T, et al. Deeply reduced oxidation catalyst and its use for catalyzing liquid phase oxidation reactions: US, 6603039B1[P]. 2003-08-05.
- [55] Hodgkinson I. Manufacture of *N*-phosphonomethyl glycine and its salts: US, 5500485[P]. 1996-03-19.
- [56] Ebner J R, Leiber M A, Wan K T, et al. Deeply reduced oxidation catalyst and its use in preparing *N*-(phosphonomethyl) glycine compounds: US, 7067693B1, 2006-06-27.
- [57] Riley. Process for producing *N*-phosphonomethylglycine: EP, 0314662B1[P]. 1988-10-25.
- [58] Fields D L, Grabiak R C. Process for producing *N*-phosphonomethyl glycine: US, 4952723[P]. 1990-08-28.
- [59] 王红明, 李健, 葛九敢, 等. 一种紫外光源存在下催化氧化双甘膦制备草甘膦的方法: 中国, 201110116864[P]. 2011-05-07.
- [60] 郭钰来, 孙响响, 尹应武, 等. 一种双甘膦或其盐催化氧化制备草甘膦及其盐的新工艺: 中国, 101591351[P]. 2009-12-02.
- [61] 李健, 岳瑞宽, 刘善和, 等. 一种微波作用下催化氧化双甘膦制备草甘膦的方法: 中国, 201110117202[P]. 2011-05-07.
- [62] 郑裕国, 柳志强, 徐建妙, 等. 微生物催化法生产亚氨基二乙酸及其菌株: 中国, 101392276[P]. 2009-03-25.
- [63] Tian Jinping, Shi Han, Li Xing, et al. Coupling mass balance analysis and multi-criteria ranking to assess the commercial-scale synthetic alternatives: A case study on glyphosate[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14: 1990-2000.