

双甘磷在纳米 TiO_2 -CNT/Pt 复合膜电极电催化氧化

秦国旭^{1,2}, 万新军^{1,2}, 施永兵³

(1. 巢湖学院 化学与材料科学系, 安徽 巢湖 238000;

2. 巢湖学院 新型功能材料与精细化学品研究所, 安徽 巢湖 238000;

3. 安徽华星化工集团, 安徽 巢湖 238000)

摘要:通过溶胶-凝胶法在 Ti 表面修饰一层 TiO_2 /CNT 复合膜和电化学扫描电沉积法制备在 Ti 基体上的纳米 TiO_2 -碳纳米管复合膜载 Pt(TiO_2 -CNT/Pt) 复合催化剂。透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)结果表明, 锐钛矿型纳米 TiO_2 粒子和 Pt 纳米粒子(粒径均为 5-10nm)均匀地分散在碳纳米管表面。通过循环伏安和电解合成法研究表明, 常温常压下 TiO_2 -CNT/Pt 复合膜电极对双甘磷的电化学氧化具有高催化活性和稳定性, 复合催化剂对双甘磷的电氧化的高催化活性可归因于 TiO_2 、CNT 和 Pt 纳米粒子的协同催化作用。

关键词:双甘磷; 草甘膦; 循环伏安; 纳米 TiO_2 ; 碳纳米管; 铂纳米粒子

中图分类号: O621.38

文献标识码: A

文章编号: 1672-447X(2009)05-0031-04

草甘膦是有机磷类内吸传导性广谱灭生性除草剂, 极易被植物叶片吸收并传导至植物全身, 对一年生及多年生杂草具有很高的活性, 鉴于它的优异除草性能, 致使其在近 20 年来始终在国际市场上占有极重要的地位。^[1]目前, 全球农药市场销售额高达 300 亿美元左右, 其中除草剂约为 150 亿美元, 占整个农药市场的 50%, 我国除草剂占整个农药市场的 30% 左右。除草剂全球共约有 600 个品种, 其中草甘膦占全球除草剂总量高达 30%。近年来, 草甘膦一直占据世界农药销售额首位, 预计 2010 年全球需求量将达 100 万吨。

草甘膦的主要合成方法有氯乙酸法、烷基酯法、^[2]亚氨基二乙酸(IDA)法等。^[3]目前, 采用 IDA(亚氨基二乙酸)路线的生产企业, 主要采用双甘膦催化氧化制备草甘膦生产工艺, 此工艺存在固草收率低, 水剂偏多, 生产成本低, 严重制约了市场竞争力, 为了提高草甘膦固草收率, 相应地减少低含量的草甘膦水剂, 降低草甘膦生产成本, 进行双甘膦电氧化制备草甘膦

工艺研究, 解决长期困扰企业的一大难题, 使草甘膦合成技术水平上一个新的台阶, 以推动整个农药行业特别是草甘膦行业的技术进步。本文报道了双甘膦在 Ti 基 TiO_2 -CNT/Pt 修饰电极上的电催化氧化, 并通过紫外和高效液相色谱测试对电解产物草甘膦进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂 H_2SO_4 、 H_2PtCl_6 、无水乙醇、丙酮等, 均为分析纯, 所用双甘膦由华星化工股份有限公司提供, Ti 金属用 TAI 型纯钛(纯度 99.5%), 电极为 213 型铂电极(天津市兰标科技发展有限公司), 电解液用二次蒸馏水配制。电化学研究使用 LK2005A 型电化学工作站和 LK98B II (天津市兰力科化学电子高技术有限公司)。TEM 表征用 Model S-520 电子显微镜 (Hitachi, Japan), XRD 表征用 Lab XRD-6000 X

收稿日期: 2009-05-20

基金项目: 巢湖学院科研基金重点资助(XLZ-200801)

作者简介: 秦国旭(1982-), 安徽六安人, 巢湖学院化学与材料科学系教师, 主要从事有机电合成研究。

射线衍射仪(SHMADZU, Japan), 高效液相色谱表征仪器为 LC-6A 日本津岛 Shimadzu, 色谱柱为 250mm×4.6mm(id) 不锈钢柱, 内填强阴离子交换树脂 Partisil 10SAX。紫外表征用 U-3010 HIYACHI 紫外可见分光光度计。

1.2 nanoTiO₂-CNT/Pt 电极的制备

粗制碳纳米管用硝酸在 333K 加热回流经活化处理并经烘干后, 在无水乙醇中超声分散, 定量加入到按文献方法制成的纳米 TiO₂ 溶胶中,^[4-6]继续搅拌该溶胶直至碳纳米管均匀分散在纳米 TiO₂ 溶胶中。钛条截成所需大小, 经金刚砂纸打磨后, 依次用丙酮、无水乙醇洗涤除油, 再放入 HF 和乙二醇(体积比为 1:4) 的混合溶液中腐蚀 1-5 分钟, 用二次水、丙酮、无水乙醇各超声洗涤 10 分钟, 采用提拉法将 nanoTiO₂/CNT 复合溶胶涂覆在表面洁净的 Ti 基体上, 自然干燥后红外灯下加热 15min, 置于马弗炉中恒温 450℃ 焙烧 30min, 冷却后取出。上述过程重复 4-5 次, 每涂一次烧结一次, 以避免有机物燃烧不完全, 产生炭结堵塞孔隙, 得到适当厚度的 Ti 基 nanoTiO₂/CNT 复合膜修饰电极。在 0.5mmol/L H₂PtCl₆ 溶液中再经欠电位电化学扫描沉积 Pt 纳米粒子得到 nanoTiO₂-CNT/Pt 复合电极 Pt 载量由沉积电量计算。

1.3 循环伏安和电解合成的研究

循环伏安研究采用三电极系统, 研究电极为 nanoTiO₂-CNT/Pt 修饰电极, 辅助电极为 Pt 片电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电解液为 1.0mol/L 硫酸溶液和含不同浓度的双甘膦, 在不同扫速下得到循环伏安图, 实验均在室温和常压下进行。

电解合成研究在单室无隔膜电解槽中进行, 网状 nanoTiO₂-CNT/Pt 复合膜电极(电极面积 10.0 cm²)作阴极, 自制的一对 Ti 基镀 Pt 电极(电极面积 10.0cm²)作阳极, 电解液为饱和双甘膦和 1.0mol/L 硫酸混合溶液, 电解氧化反应过程中不断通入空气。

2 结果与讨论

2.1 电沉积 Pt 纳米粒子及电化行为

图 1 为在 5mmol/LH₂PtCl₆+0.5mol/LH₂SO₄ 溶液中扫描电沉积 Pt 纳米粒子的循环伏安曲线。扫描速度为 0.05V·s⁻¹, 电位扫描范围为 -0.2~0.6V。由图 1 可见, 随着扫描次数的增加, 在 -0.2~-0.05V 电位范围内出现氢的吸、脱附电流峰且越来越高, 表明铂

微粒不断沉积到 nanoTiO₂/CNT 复合膜上。^[7-9]Pt 的电沉积主要发生在 0.05~0.4V 电位区间, 说明扫描电沉积 Pt 纳米粒子是一种欠电位沉积(UPD)过程。在 0.5~0.6V 之间出现大颗粒 Pt 的氧化溶解电流, 从而使电沉积的 Pt 粒子具有均匀的纳米尺度。通过控制扫描次数来控制铂的沉积量。^[9]

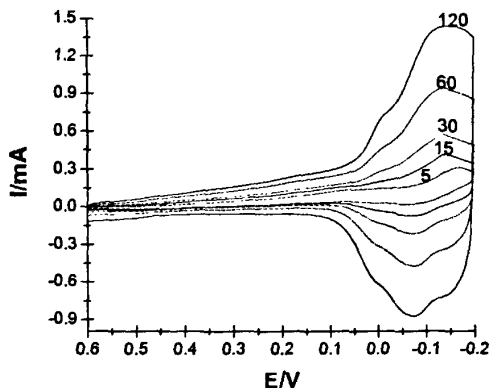


图 1 nano-TiO₂/CNT 膜电极扫描电沉积 Pt(0.05V·s⁻¹ 扫速)的循环伏安图

2.2 nanoTiO₂-CNT/Pt 电极的表征

图 2 为 nanoTiO₂-CNT/Pt 复合催化剂的 TEM 照片。由图可见, 电沉积 Pt 纳米粒子均匀分散在 nanoTiO₂(粒径约 5-10nm)和 CNT 网状结构表面。碳纳米管具有良好的导电性和表面活性, 负载在碳纳米管上的纳米 TiO₂-Pt 粒子减少了团聚, 比表面积和表面活性有了更大提高。

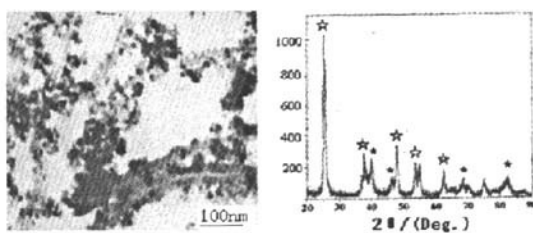


图 2 nanoTiO₂-CNT/Pt 复合催化剂的 TEM 形貌

图 3 nanoTiO₂-CNT/Pt 复合催化剂的 XRD 衍射图

图 3 为 nanoTiO₂-CNT/Pt 催化剂的 XRD 衍射图, 图中存在锐钛矿(anatase)型 nanoTiO₂ 晶型的衍射峰(分别为 [101]、[004]、[200]、[211]、[204] 晶面), 同时出现铂的宽化峰, 说明 Pt 的粒径为纳米级, 最强峰的 2θ 衍射角为 39.76°, 其次出现在 47.89°、68.42°、81.20° 处, 分别为 Pt 的 [111]、[200]、[220]、[311] 晶面衍射峰, 所得结果与文献相同。^[10,11]Pt 粒子为面心立方结构, 晶粒大小按谢乐方程 $D=0.89\lambda$

Bcosθ(计算基本与TEM相符。CNT的衍射峰(2θ=25.243°)与纳米TiO₂的101面衍射峰(2θ=25.243°)正好重合。

2.3 nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极在硫酸溶液中的电化学行为

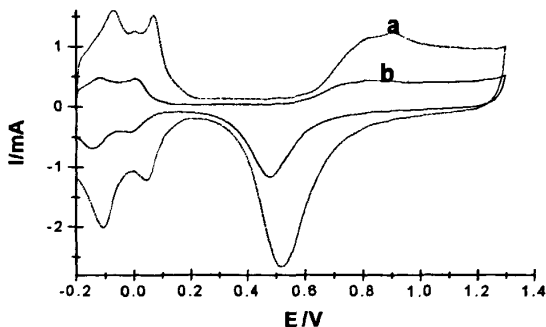


图4 在1 mol·L⁻¹H₂SO₄溶液中的CV (a)nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极,(b)Pt电极 scan rate:0.1V·s⁻¹

如图4所示(a)nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极和(b)Pt电极在1.0mol·L⁻¹H₂SO₄溶液中的循环伏安图,由图可见,Ti/nano-TiO₂-Pt电极呈现出Pt的典型电化学行为,在-0.1V和0.08V左右观察到两对氢吸、脱附电流峰。在0.80V和0.46V附近出现的电流峰对应铂的氧化物PtO、Pt₂O₃的氧化还原峰,高的峰电流表明扫描电沉积Pt纳米粒子在纳米TiO₂膜表面得高度分散,电极活性明显提高。^[12]

2.4 nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极对双甘磷氧化的电催化活性

图5为在扫描范围为-0.2~1.3V和扫描速度为0.02V·s⁻¹时,nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极在1.0mol/L H₂SO₄溶液中和在含8.079mmol/L双甘磷的H₂SO₄溶液中循环伏安图。比较在含8.079mmol/L双甘磷的H₂SO₄溶液的循环伏安图中(图5(a))和

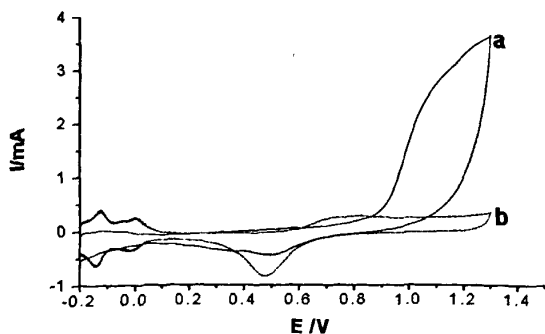


图5 nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极在1.0mol/L H₂SO₄溶液中CV (a)含8.079mmol/L双甘磷,(b)不含双甘磷 scan rate:0.02V·s⁻¹

1.0mol/L H₂SO₄溶液循环伏安图(图5(b))可明显看出,在氢的吸脱附区间,吸脱附电流减小,由此可知在双甘磷溶液中大部分Pt的表面位被双甘磷的吸附物所覆盖。在正向电位扫描中,当电位低于0.4V时,氧化电流趋近于零。随着电位的增加,氧化电流开始增加,在0.5V附近出现的电流峰为Pt微粒表面氧的吸附峰。当电位高于0.9V以后,双甘磷在Pt表面参与反应生成氧化产物,氧化电流迅速增加,在1.08V有一肩峰,为双甘磷的不可逆氧化峰。在负向电位扫描过程中,在0.52V附近为Pt微粒表面氧的脱附峰,电极恢复活性从而使溶液中未氧化的双甘磷继续被氧化。说明nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极具有很好的电催化活性。

图6为nanoTiO₂-CNT/Pt电极在饱和双甘磷+1.0mol·L⁻¹硫酸溶液中不同扫描速度的循环伏安图。从图中可以看出,在扫速为0.01到0.08V·s⁻¹范围内,阳极氧化峰与扫描速率(ν)有良好的线性关系,说明此电极过程由吸附行为控制。

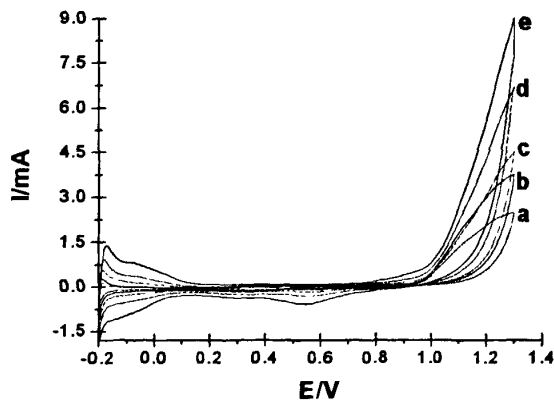


图6 nanoTiO₂-CNT/Pt电极在饱和双甘磷的1.0mol/L硫酸溶液中的CV

scan rate(V·s⁻¹):(a)0.01,(b)0.025,(c)0.04,(d)0.06,(e)0.08

2.5 nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极电合成草甘膦

本文研究的是无隔膜电解法,用nanoTiO₂-CNT/Pt复合膜电极作为阳极在硫酸中电解氧化双甘磷,阴极采用自制的钛基上镀铂电极。在室温和常压下控制电压1.2V进行电解,电解到110%理论电量结束电解。结束后,电解液直接用高效液相色谱进行分析,电解液在3.52min出现吸收峰,表明双甘磷电解生成了草甘膦。^[13]电解产率(yield)按下列公式计算:Yield=m/m₀(m₀为实际产量,m₁为理论产量),经5次电解计算得到平均电流效率为68%,电解产率为65%。

3 结论

通过溶胶凝胶法和电化学扫描电沉积法制备出具有纳米结构的 nanoTiO₂-CNT/Pt 复合膜电极。电沉积 Pt 纳米粒子均匀分散在粒径约 5-10nm nanoTiO₂ 和 CNT 网状结构表面上。采用循环伏安法研究了双甘膦在 nanoTiO₂-CNT/Pt 复合膜电极上的电催化氧化。结果发现 nanoTiO₂-CNT/Pt 复合膜电极对双甘膦的氧化呈现较高的电催化活性, nanoTiO₂-CNT/Pt 复合膜电极有望作为双甘膦电氧化合成草甘膦的高活性催化电极。

参考文献:

- [1] Baylis A D. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects [J]. *Pest Management Science*, 2000, 56:299-308.
- [2] 陈晓祥, 韩一梅, 任不凡. 烷基酯法生产草甘膦的技术进展[J]. *现代化工*, 1998, (2):17-19.
- [3] 张博, 李付刚. 亚氨基二乙酸的生产技术进展[J]. *精细与专用化学品*, 2005, 13(9):6-7.
- [4] Che G, Lakshmi B B, Fisher E R et al. Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production[J]. *Nature*, 1998, 393: 346-349.
- [5] Li W Z, Liang C H, Zhou W J, et al. Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cells[J]. *Carbon*, 2004, 42: 423-460.
- [6] 周幸福, 褚道葆, 韩爱杰. 电化学溶解钛金属直接水合法制备纳米 TiO₂[J]. *物理化学学报*, 2001, 17(4):367-371.
- [7] Gloaguen, F Leger, J. M Lamy, C. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nano-particles electrodeposited onto porous carbon substrates [J]. *Appl. Electrochem*, 1997, 27 (9): 1052-1060.
- [8] 都君华, 李伟善, 李红. 甲醇在聚苯胺修饰分散铂电极上的电催化氧化[J]. *电源技术*, 2003, (1):183.
- [9] 陈国良, 孙世刚, 陈声培, 等. 乙醇在负载 Pt 纳米薄膜电极上吸附氧化过程研究[J]. *电化学*, 2000, 6(4):406-411.
- [10] Chen, W. X Lee, J. Y Liu, Z. L Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications[J]. *Chem. Commun*, 2002, 21:2588.
- [11] Yao, Y. L Zhang, D Xia, X. H. Study on deposition mechanism of nanoparticles on carbon nanotube[J]. *Chin. J. Inorg Chem*, 2004, 20(5): 531-535.
- [12] 褚道葆, 尹晚娟, 冯德香. 乙醇在 Pt/nanoTiO₂-CNT 复合催化剂上的电催化氧化 [J]. *物理化学报*, 2006, 22(10): 1238-1242.
- [13] Hodgkinson I. Manufacture of N-phosphonomethylglycine and its salts[N]. US 5500485, 1996-05-19.

责任编辑:胡德明

Electrocatalytic Oxidation of N-Phosphonomethyl Aminodiacetic Acid on NanoTiO₂-CNT/Pt Complex Film Electrode

Qin Guoxu^{1,2}, Wan Xinjun^{1,2}, Shi Yongbing³

(1. Department of Chemistry Material Science, Chaohu Normal College, Chaohu 238000, China;

2. Institute of New functional materials and fine chemicals, Chaohu Normal College, Chaohu 238000, China;

3. Anhui Huaxing Chemical Industry Limited. Chaohu 238000, China)

Abstract: NanoTiO₂-CNT/Pt complex catalysts are prepared by sol-gel process and electrochemical scan electrodeposition method. The results of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) show that the nanoTiO₂(anatase) and Pt nanoparticles (size about 5-10 nm) are dispersed uniformly on CNT film surface. The electrocatalytic activity of nanoTiO₂-CNT/Pt complex film electrode is investigated by cyclic voltammetry and bulk electrolysis. The results indicate that nanoTiO₂-CNT/Pt complex film electrode exhibits high electrochemical activity and very high electrocatalytic activity and stability for the electro-oxidation of N-Phosphonomethyl aminodiacetic acid (PMIDA) at room temperature under atmosphere pressure. And the high electrocatalytic activity and good stability can be attributed to the synergistic catalytic effect among nanocomposite.

Key words: PMIDA; PMG; Cyclic voltammetry; Nanocrystalline TiO₂; CNT; Pt nanoparticle

双甘磷在纳米TiO₂-CNT/Pt复合膜电极电催化氧化

作者: 秦国旭, 万新军, 施永兵
 作者单位: 秦国旭, 万新军(巢湖学院化学与材料科学系, 安徽巢湖238000; 巢湖学院新型功能材料与精细化学品研究所, 安徽巢湖238000), 施永兵(安徽华星化工集团, 安徽巢湖, 238000)
 刊名: 黄山学院学报
 英文刊名: JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY
 年, 卷(期): 2009, 11(5)
 引用次数: 0次

参考文献(13条)

1. Baylis A D. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects[J]. *Pest Manages Science*, 2000, 56:299-308.
2. 陈晓祥, 韩一梅, 任不凡. 烷基酯法生产草甘磷的技术进展[J]. *现代化工*, 1998, (2):17-19.
3. 张博, 李付刚. 亚氨基二乙酸的生产技术进展[J]. *精细与专用化学品*, 2005, 13(9):6-7.
4. Che G, Lakshmi B B, nsher E R et al. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production[J]. *Nature*, 1998, 393:346-349.
5. Li W Z, Liang C H, Zhou W J, et al. Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cells[J]. *Carbon*, 2004, 42:423-460.
6. 周幸福, 褚道葆, 韩爱杰. 电化学溶解钛金属直接水解法制备纳米TiO₂[J]. *物理化学学报*, 2001, 17(4):367-371.
7. Gloaguen, F Leger, J. M Lamy, C. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nano-particles electrodeposited onto porous carbon substrates[J]. *Appl. Electrochem*, 1997, 27(9):1052-1060.
8. 都君华, 李伟善, 李红. 甲醇在聚苯胺修饰分散铂电极上的电催化氧化[J]. *电源技术*, 2003, (1):183.
9. 陈国良, 孙志刚, 陈声培, 等. 乙醇在碳载Pt纳米薄膜电极上吸附氧化过程研究[J]. *电化学*, 2000, 6(4):406-411.
10. Chen, W. X Lee, J. Y Liu, Z. L. Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications[J]. *Chem. Commun*, 2002, 21:2588.
11. Yan, Y. L Zhang, D Xia, X. H. Study on deposition mechanism of nanoparticles on carbon nanotube[J]. *Chin. J. Inorg Chem*, 2004, 20(5):531-535.
12. 褚道葆, 尹晓娟, 冯德香. 乙醇在Pt/nanoTiO₂-CNT复合催化剂上的电催化氧化[J]. *物理化学报*, 2006, 22(10):1238-1242.
13. Hodgkinson I. Manufacture of N-phosphonomethylglycine and its salts[N]. US 5500485, 1996. 05-19.

相似文献(10条)

1. 期刊论文 张丽娟, 韦少平, 李致宝, 许朝芳, 翁德洪, 柯敏, ZHANG Li-juan, WEI Shao-ping, LI Zhi-bao, XU Chao-fang, WENG De-hong, KE Min 高效液相色谱法同柱分析草甘磷和双甘磷 - *农药* 2009, 48(6)
 采用高效液相色谱法, 以磷酸二氢钾缓冲溶液作为流动相, Hypersil SAX色谱柱, 流速0.8 mL/min, 紫外检测器波长195 nm下同柱分析草甘磷和双甘磷的含量。结果表明草甘磷和双甘磷的线性相关系数为0.99990.9984, 标准偏差为0.0899和0.7701, 变异系数为0.1620%和0.9660%。
2. 期刊论文 张海斌, 彭莲, Zhang Haibin, Peng Lian 双甘磷氧化制草甘磷水剂方法的探讨 - *广东化工* 2009, 36(9)
 研究了双甘磷浓硫酸氧化法制草甘磷水剂, 考察了物料比、反应温度及反应时间等对双甘磷氧化的影响。得出物料比、反应温度及反应时间对双甘磷氧化都有很大影响。以双甘磷:浓硫酸=1:2.5(重量比), 反应温度为105~115℃, 反应时间控制在3 h的条件下双甘磷转化率为90%
3. 期刊论文 李广, 韦志明, 廖艳芳, 黄科润, 黄平, Li Guang, Wei Zhiming, Liao Yanfan, Huang Kerun, Huang Ping 双甘磷和草甘磷的高效液相色谱分析法 - *世界农药* 2008, 30(6)
 利用高效液相色谱, 采用外标法测定样品中的草甘磷和双甘磷的含量, 紫外检测器检测波长为195nm, 色谱柱为SAX强阴离子交换柱, 用0.005mol·L⁻¹磷酸二氢钾缓冲液(pH 2.0)为流动相, 对样品进行分析, 试验测得草甘磷和双甘磷的相关线性系数分别为0.9996和0.9989, 标准偏差分别为0.035和0.098, 回收率分别为98.5%~101.5%和97.8%~102.5%。
4. 期刊论文 周曙光, 吴建年, 杨旭, 陈静, 邵振威, 王硕, 于建国, ZHOU Shu-guang, WU Jian-nian, YANG Xu, CHEN Jing,

研究了一种新的催化氧化合成草甘膦工艺。以高质量浓度的双甘膦、氧气为原料, 活性炭为催化剂, 55℃反应, 利用高效液相色谱法有效监控反应终点, 最后得到草甘膦合成液, 草甘膦的收率94.5%, 选择性达96.1%。

5. 学位论文 周月国 草(双)甘膦述评及其工艺优化探讨 2005

1. 草甘膦为低毒有机磷内吸传导广谱灭生性除草剂, 被广泛地应用于非耕地和耕地除草, 是目前世界上产量最大的农药品种, 其年销量一直居农药之首。草甘膦是非常稳定的化合物, 无光化学降解, 在空气中稳定。其存在形态为酸及其盐。草甘膦代谢通过植物角质层吸收、共质体传导, 积累于植物的地上部分生组织, 抑制芳香族氨基酸(苯丙氨酸、色氨酸与酪氨酸)生物合成, 导致受试植株的死亡。草甘膦作用靶点主要为植物叶绿体中的酶—EPSP。2. 目前国内外草甘膦工业化生产采用的合成路线主要有两条: 甘氨酸法、亚胺基二乙酸(IDA)法。较好的工业化合成路线采用的是亚胺基二乙酸路线, 即由二乙醇胺与离子碱在催化剂作用下生成亚胺基二乙酸钠经盐酸酸化后形成的亚胺基二乙酸与亚磷酸、甲醛反应生成双甘膦, 双甘膦再经双氧水氧化后、硫酸亚铁还原生成草甘膦, 合成草甘膦时的反应液氧化温度、双氧水的量、双甘膦是否烘干及硫酸亚铁的量对草甘膦原粉收率或草甘膦总收率有显著影响。3. 在合成草(双)甘膦反应中本论文探讨影响草(双)甘膦收率的因素以进一步提高草(双)甘膦产收率方法, 在工业化生产经验的基础上, 通过实验找出在工业化生产条件下的优化工艺, 获得三氯化磷、甲醛、盐酸和双氧水、硫酸亚铁的适宜投料系数和双氧水适宜氧化温度, 结论如下: 3.1 三氯化磷、甲醛、盐酸投料比例为: 100%二钠盐(mol): 三氯化磷(mol): 甲醛(mol): 盐酸(mol)=1: 1.25: 1.3: 0.5; 3.2 双甘膦与双氧水、硫酸亚铁适宜的投料关系为: 双甘膦(≥98%)(mol): 双氧水(27.5%)(mol): 硫酸亚铁(医药级)(Kg)=1: 1.15: 3.4—3.5; 3.3、双氧水氧化温度宜控制在67—69℃; 3.4、用双甘膦干料合成草甘膦将有助于草甘膦原粉收率和草甘膦总收率的提高。通过实验研究优化工艺, 双甘膦收率稳定在87—90%, 居于国内领先水平, 草甘膦总收率达到84.3%, 处于国内先进水平。

6. 期刊论文 石宏宇, 张海柱, 韩艳艳, 龙远德, 黄天宝, SHI Hong-Yu, ZHANG Hai-Zhu, HAN Yan-Yan, LONG Yuan-De,

HUANG Tian-Bao 配体交换色谱法测定草甘膦 - 分析化学2009, 37(5)

建立了配体交换色谱测定草甘膦的方法。在自制的配体交换色谱柱上, 以醋酸铜-醋酸水溶液为流动相, 紫外(254 nm)检测, 实现了草甘膦与双甘膦中间体的基线分离。考察了流动相中醋酸铜和醋酸的浓度, 以及流动相流速对目标物分离的影响, 确定了以0.2 mmol/L醋酸铜-醋酸水溶液为流动相, 流速0.8 mL/min的优化色谱条件, 并进行了系统适应性实验和方法学评价。结果表明: 草甘膦与双甘膦之间的分离度 $R_s > 3$, 拖尾因子在0.8—1.0之间; 在0.05—1.00 g/L范围内, 草甘膦和双甘膦的线性相关系数分别为0.9998和0.9999; 回收率分别为102.2%和99.0%; 峰面积的RSD分别为0.14%和0.59%; 检出限分别为0.05和0.10 mg/L(S/N=3)。

7. 期刊论文 石峰, 陈天云, 胡正辉, 肖国营, SHI Feng, CHEN Tian-yun, HU Zheng-hui, XIAO Guo-ying 氧气氧化法制

备草甘膦 - 合肥工业大学学报(自然科学版) 2008, 31(8)

文章介绍了通过双甘膦(PMIDA)合成草甘膦除草剂的主要方法, 研究了在低压下应用氧气及过渡金属催化氧化双甘膦合成草甘膦的最优工艺条件。研究结果表明, 在低压下, 双甘膦与催化剂的摩尔比为1:0.04, 反应温度为80℃, 反应压力为0.2 MPa, 反应时间为90 min时, 草甘膦的收率可达75.2%。

8. 学位论文 王冲 催化氧化法合成草甘膦研究 2006

草甘膦(PMG)是一种高效、低毒、芽后灭生性除草剂, 具有良好的生物活性, 属于氨基酸的衍生物。本文以双甘膦(PMIDA)为原料采用贵金属催化氧化法合成草甘膦, 此方法具有催化剂选择性好、目标物收率高、反应条件温和等优点, 并且催化氧化方法属于绿色化学范畴, 极具研究价值。实验中通过初步实验探索, 确定了简单实用的草甘膦分析方法, 做出了草甘膦浓度分析的标准曲线。通过对反应液中草甘膦含量的跟踪分析, 对双甘膦的贵金属催化氧化反应进行了单因素实验, 得出双甘膦催化氧化的最优反应条件。在Pd/C催化氧化情况下, 反应在温度80℃, 压力为0.6 MPa, 搅拌速度为442 rpm, 催化剂用量为0.7%, 反应大约40至50分钟左右时, 草甘膦的收率最高。该反应条件下, 草甘膦的质量含量可达90%以上, 草甘膦的固体收率平均达到84.61%, 总收率平均达到88.02%。并且根据所得实验结果, 对反应中主、副产物之间的转化关系作了较为深入的理论探讨。通过对不同负载量的Pt/C和Pd/C催化剂在优化条件下的实验研究, 得出不同催化剂不同负载量情况下PMG含量的变化情况, 以及最优反应时间。Pt/C催化剂催化氧化反应时间明显有所延长, 大约在80 min左右, 草甘膦收率达到最大值。同时对反应中催化剂的流失量进行了分析, 对高负载量情况下的反应效果进行了推断。对贵金属负载催化氧化PMIDA的反应过程与已报道的过渡金属盐催化氧化的反应机理进行了比较。

9. 期刊论文 邵振威, 陈静, 秦大伟, 余有成, 衣志伟, Shao Zhenwei, Chen Jing, Qin Dawei, Yu Youcheng, Yi Zhiwei

亚氨基二乙腈制备双甘膦的合成工艺研究 - 杭州化工2007, 37(1)

研究了以亚氨基二乙腈为原料制备草甘膦中间体双甘膦的合成工艺, 对提高合成收率进行了探索。双甘膦产品的含量≥98%, 合成收率达90%。采用该工艺路线将获得很大的经济效益。

10. 期刊论文 黄新, 孙亚丽, 郑宇, 彭书杰, HUANG Xin, SUN Ya-li, ZHENG Yu, PENG Shu-jie 双氧水法合成草甘膦的研

究 - 化学工程师2008, 22(12)

本文讨论了从双甘膦(PMIDA)氧化合成除草剂草甘膦(PMG)的工艺方法, 双氧水法制备PMG的过程受反应时间、温度、双甘膦中氯化钠含量等因素的影响。实验结果表明: 温度在50—70℃之间, 保持常压, 反应时间在3h左右, 可以得到纯度在95%以上的产品, 产率可达到85%以上。

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxxyb200905009.aspx

下载时间: 2010年3月22日