



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00810706.8

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159323C

[22] 申请日 2000.7.21 [21] 申请号 00810706.8

[30] 优先权

[32] 1999.7.23 [33] DE [31] 19934599.6

[86] 国际申请 PCT/EP2000/007003 2000.7.21

[87] 国际公布 WO2001/007447 德 2001.2.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.22

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 U·马勒 H·R·默克尔

审查员 徐 赤

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 草甘膦或其盐的制备方法

[57] 摘要

为了制备 N-膦酰基甲基甘氨酸或其盐,在非均相催化剂存在的情况下,使膦酰基甲基亚氨基乙酸或其盐与至少一种含氧的氧化剂接触,其中的非均相催化剂含有至少一种硅酸盐。

1. 一种制备 N-膦酰基甲基甘氨酸或其盐的方法, 该方法是在含有至少一种硅酸盐的非均相催化剂存在时, 使膦酰基甲基亚氨基二乙酸或其盐与至少一种含氧的氧化剂接触。

2. 权利要求 1 的方法, 其中含氧的一种或多种氧化剂选自过氧化氢、含有分子氧的气体、供氧化合物、氮氧化物以及其中两种或多种的混合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中硅酸盐选自沸石、片状硅酸盐、天然的或人工合成的粘土矿物质、Clathrasil 或其中两种或多种的混合物。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述沸石选自:

ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-,
AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-,
APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-,
BEA, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-,
CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-,
EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-,
HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-,
LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MCM-22, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-,
MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-,
NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-,
RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-,
STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WEI-,
WEN-, YUG-, ZON- 和 ITQ-4 的结构类型或其中两种或多种的混合物。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中非均相催化剂还含有至少一种选自元素周期表中 Ia、IIa、IIIa、IVa、Va、VIa、VIIa、VIIIa、Ib、IIb、IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb 族的元素。

6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中非均相催化剂在完全或部分失活后被再生, 并且再生后的非均相催化剂被重新用于由膦酰基甲基亚氨基二乙酸或其盐制备 N-膦酰基甲基甘氨酸或其盐。

草甘膦或其盐的制备方法

本发明涉及一种制备 N-膦酰基甲基甘氨酸(草甘膦)或其盐的新方法,该方法是在含有硅酸盐的非均相催化剂存在时,使膦酰基甲基亚氨基二乙酸(PMIDE)与至少一种含氧的氧化剂接触。

用于制备草甘膦及其盐的方法本身是已知的。其中总是在有或没有催化剂的情况下,PMIDE 或其盐与氧化剂如过氧化氢或含氧气体反应,形成草甘膦或其盐。例如,US 3 954 848 描述了在大约 70-100 °C 下,在无催化剂的情况下,使用其中所定义的氧化剂进行上述反应。

在 US 3 950 402 中描述了在含有游离氧的气体存在时,使用铂、钯、铑、铱、钌或钽作为金属催化剂进行的反应。

US 3 969 398 描述了在活性炭存在时进行的这类反应。US 4 582 650 描述了一种制备 N-膦酰基甲基甘氨酸的方法,其中在催化剂体系存在的情况下,使 N-膦酰基甲基亚氨基二乙酸氧化分解,同时氧化所形成的副产物甲醛,其中的催化剂体系含有活性炭及 Si 和 Al 比值至少为 2 的微孔耐酸硅铝酸盐作为载体,而以贵金属作为活性组分。按照该文献,实施该方法时,或制备催化剂时,应使贵金属位于载体材料的孔内,因此不会因 N-膦酰基甲基胺而中毒。

在 US 4 147 719 中描述了在位于活性炭上的铂存在时,利用含氧气体制备草甘膦的盐。

匈牙利专利申请 HU 187 347 描述了这样一类反应,其中在催化量的银、铁、锡、铅、锰或钼存在时,利用过氧化物进行反应。

在 EP-A 0 019 445 中描述了在水性悬浮液中进行的这类反应。在 EP-B 0 314 662 及相应的同族专利中,描述了这样一种所讨论方法,该方法在大气压或低于大气压的压力下,在约 25-150 °C 的温度范围内,在选自锰、钴、铁、镍、溴、钌、铝、钼、钯和铈的盐和复合盐的催化剂存在的情况下,使用分子氧进行。

在 EP-B 0 162 035 及其同族专利中, 描述了一种由叔胺选择性制备仲胺或由仲胺选择性制备伯胺的方法, 其中利用氧或含氧气体, 在表面上没有氧化物的活性炭催化剂存在的情况下进行。EP-A 0 464 017 及其同族专利涉及一种制备草甘膦的方法, 其中在催化量的铁、锌、铝、钼或铜或水溶性的 V、Fe 或 Cu 化合物存在时, 利用过氧化物氧化 PMIDE。

在 EP-A 0 464 018 中描述了这类方法, 其中使用水溶性的钨化合物或水溶性的钨化合物和水溶性的钼化合物的混合物。

在 EP-B 0 472 693 中描述了一种通过氧化 PMIDE 制备草甘膦的方法, 该方法在以活性炭为载体的含有贵金属的催化剂存在时, 利用氧或含氧气体, 在高于大气压的压力下进行。在该方法中, 贵金属在反应介质中的浓度降低到 1ppm 以下。

在 WO 96/19485 中描述了这类方法, 该方法在 100-1000 巴的压力下, 使用过氧化氢或富氧空气进行。

在 WO 96/27602 和 WO 96/38455 中描述了在 H_2O_2 和活性炭存在时, 由 PMIDE 到草甘膦的转化。

本发明的一个目的是提供一种氧化处理 PMIDE 来制备草甘膦的新方法, 该方法以高收率得到目的产物草甘膦。

我们已经发现, 利用这样一种制备 N-膦酰基甲基甘氨酸或其盐的方法, 即可达到这一目的, 其中在含有至少一种硅酸盐的非均相催化剂存在时, 使膦酰基甲基亚氨基二乙酸或其盐与至少一种含氧的氧化剂接触。

如上文所述, 在本发明方法中, 可以由现有技术已知方法制备的 PMIDE 被转化成草甘膦。另外 PMIDE 的盐可以转化成相应的草甘膦盐。适合的成盐阳离子包括碱金属、碱土金属、三甲基铈、钆盐、脲、铵和有机铵盐如异丙基铵盐。后者可以由具有不超过两个胺基的有机胺如烷基胺、亚烷基胺和醇胺得到。例如在 US 4 147 719 和 WO 96/38455 中描述了适合的草甘膦盐, 其中的相关内容完全作为参考结合到本申请中。这些草甘膦的盐是如下文所述由相应的 PMIDE 盐得到的, 其中

用作起始原料的 PMIDE 可以同样由本领域已知的任意方法得到，如使 PMIDE 与 NaOH 反应。按照本发明，PMIDE 的单盐和双盐均可以用作起始原料，并且可以转化成相应的单草甘膦盐和双草甘膦盐。

至于本发明方法中的氧化剂，原则上可以使用任何含氧的氧化剂。尤其要提到的有有机过氧化物、过氧化氢、氧、供氧化合物和氮氧化物，如 N_2O 。有机过氧化物包括例如叔丁基过氧化氢、枯酰过氧化氢、过乙酸、过苯甲酸、过三氟乙酸、间氯过苯甲酸、过氧化苯甲酰、过苯磺酸。除了纯氧外，所有的含氧气体如空气或氧与惰性稀释剂气体如氮、氩或氮的混合物均可以使用。至于供氧化合物，优选的是下列物质： H_2O_2 和由 O_2 及 H_2 原位制备的 H_2O_2 。尤其使用 H_2O_2 的水溶液；该溶液优选的 H_2O_2 含量为 5-60%wt。

本发明所使用的非均相催化剂含有至少一种硅酸盐，在此也可以使用所有可能想到的硅酸盐。尤其将片状硅酸盐、天然的或人工合成的粘土矿物质、沸石、Clathrasil 或其中两种或多种的混合物用作硅酸盐。

正如已知的，沸石为具有有序通道和笼结构、并且具有在 0.9nm 以下的微孔范围内的开孔的晶体硅铝酸盐。这类沸石的网状结构是由 SiO_4 和 AlO_4 四面体结构构建，其中 SiO_4 和 AlO_4 由共用的氧桥连接在一起。例如在 M. W. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher 的 “Atlas of Zeolite Structure Types”，第 4 版，Elsevier, London, 1996 中可以看到对已知结构的总述。

为了平衡将 Al(III) 结合到 Si(IV) 的硅酸盐晶格中所产生的负电荷，在沸石中存在可交换的阳离子，根据其制备方法，这些阳离子尤其可以是钠、钾、锂或铯的阳离子。如果这些阳离子通过离子交换被质子置换，则得到相应的具有所谓 H 型沸石结构的酸性固体。

其中不含铝、并且其硅酸盐晶格中的 Si(IV) 部分被钛 Ti(IV) 所取代的沸石是已知的。例如在 EP-A 0 311 983 或 EP-A 405 978 中描述了这类钛沸石，尤其为具有 MFI 型晶体结构的钛沸石，以及制备这些沸石的可能的的方法。除了硅和钛以外，这类材料还可以进一步含有其

它元素如铝、锆、锡、铁、钴、镍、镓、硼或少量的氟。在本发明方法所使用的沸石催化剂中，沸石中的钛可以部分或全部被钒、锆、铬或铌或其中两种或多种的混合物所取代。钛和/或钒、锆、铬或铌与硅和钛和/或钒和/或锆和/或铬和/或铌的总量的摩尔比通常在 0.01:1 到 0.1:1 的范围内。

已知具有 MFI 结构的钛沸石可以利用一种特定的 X 光衍射图来鉴别，也可以利用在红外 (IR) 范围内大约 960cm^{-1} 处的晶格振动能带来鉴别。

优选使用 Ti、Ge、Te、V、Cr、Nb、Zr 沸石，尤其为 Ti 沸石。

具体可提到的是具有 Pentasil 沸石结构的含有钛、钒、铬、铌、锆的沸石，尤其是其 X 射线结晶图类型属于

ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MCM-22, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WEI-, WEN-, YUG-, ZON-

及 ITQ-4 结构，以及上述结构中两种或多种的混合结构的那些。另外，在本发明方法中，使用具有 UTD-1、CIT-1 或 CIT-5 结构的含钛沸石也是可以的。可以提到的其它含钛沸石为具有 ZSM-48 或 ZSM-12 结构的沸石。

对于特别优选的催化剂，可以具体提到的是通常称为 “TS-1”、“TS-2”、“TS-3”、“ZSM-48” 和 “ZSM-12” 的含钛沸石催化剂，其中在每种情况下具有 Ti, TTM-1、Ti-RUT、“UTD-1”、“CIT-5” 和 “SSZ-24” 型的含钛沸石，以及与 β -沸石具有同形结构的 Ti 沸石。

例如使用由 US 3 329 481 已知的钛沸石。在这类钛沸石中，部分原来存在于硅酸盐晶格中 Si(IV)被钛 Ti(IV)取代。尤其在 US 4 410 501、EP-A 0 311 983、US 4 666 692、DE-A 3 047 798 或 BE 1 001 038 中描述了其它钛沸石，特别是那些具有 MFI 型晶体结构的钛沸石，及其可能的制备方法，其中的相关内容全部作为参考结合到本申请中。例如在 EP-A 0 405 978 中描述了可以很好地适用于本发明目的的、并且其结构不同于 MFI 结构的其它含钛沸石。除了硅和钛以外，这类沸石还可以含有其它元素，如铝(如 DE-A 3 141 283 中所述)、镓(EP-A 0 266 825)、硼(US 4 666 692)或少量氟(EP-A 0 292 363)。上述出版物中所述的与沸石相关的内容全部作为参考结合到本申请中。

例如在 US-A 5 430 000 和 WO 94/29408 中描述了可以用于本发明方法的其它沸石催化剂，其中的相关内容均作为参考结合到本申请中。

可以提到的其它含钛沸石是那些具有 ZSM-48 型、ZSM-12 型结构的沸石、镁碱沸石或 β -沸石及丝光沸石。

另外，下列沸石催化剂也可以用于本发明的方法中：

在 DE-A 19623611.8 中描述的具有沸石结构的催化剂，其中所描述的与催化剂相关的内容全部作为参考结合到本申请中。

该催化剂涉及以具有沸石结构的钛硅酸盐或钒硅酸盐为基础的氧化催化剂，至于沸石结构，可以参考上述优选结构。这些催化剂的特征在于是利用上述申请中详细描述增强成型方法而成型的。

另外，本发明方法可以利用含有至少一种选自元素周期表中 Ia、IIa、IIIa、IVa、Va、VIa、VIIa、VIIIa、Ib、IIb、IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb 族的元素的催化剂进行。

也可以使用以具有沸石结构的、并且含有 0.01-30%wt 的一种或多种选自钨、铼、钼、钽、铌、钨、铼、金和银的贵金属的钛硅酸盐或钒硅酸盐为基础的氧化催化剂，这类催化剂的特征同样在于，其由增强成型方法而成型。在 DE-A 19623609.6 中描述了这类催化剂，其中所描述的与催化剂相关的内容全部作为参考结合到本申请中。

至于增强成型方法、粘结剂、助剂以及氧化催化剂的结构，DE-A

19623611.8 中的相关内容均作为参考结合到本申请中。

DE-A 19623609.6 中所描述的氧化催化剂在以钛或钒沸石的量为基准的情况下，含有 0.01-30%wt 的上述贵金属，尤其为 0.05-15%wt，特别是 0.1-8%wt。特别优选的是钨。在增强成型步骤之前、过程中或之后，可以将这些贵金属以适合的贵金属组分形式，如水溶性盐的形式涂覆到催化剂上。

另外，按照本发明也可以使用下列催化剂：

含有至少一种多孔氧化材料并且由包括下列步骤的方法得到一种成型体：

(I) 使含有一种多孔氧化材料或两种或多种多孔氧化材料混合物的混合物与含有至少一种醇和水的混合物混合，且

(II) 捏合、成型、干燥并煅烧步骤(I)中所得到的混合物。

在 DE-A 19723751.7 中可以看到有关这类催化剂的详细内容，其中的内容全部作为参考结合到本申请中。

另外，按照本发明，也可以使用一种含有二氧化硅的固体，该固体可由包括如下步骤(I)的方法制备：

(I) 在一种液体介质中，使至少一种二氧化硅前体与至少一种结构形成剂(Strukturbildner)接触，其中结构形成剂是一种聚乙烯亚胺或两种或多种聚乙烯亚胺的混合物。

在 DE-A 19732865.2 中可以看到有关这种固体的详细内容，其中的内容全部作为参考结合到本申请中。

其它非常适用的其它催化剂为这样的成型体，其中含有惰性载体及至少一种涂覆到载体上的硅酸盐，优选为结晶硅酸盐，通过将含有至少一种硅酸盐和至少一种金属酸酯或其水解产物或金属酸酯与其水解产物组合物的混合物涂到惰性载体上可以得到这类成型体，如 DE-A 19754924.1 中所述，其中的内容全部作为参考结合到本申请中。

另外，按照本发明，也可以使用含有至少一种硅酸盐和至少一种金属氧化物的成型体，该成型体可以由包括如下步骤(i)的方法制备：

(i) 将一种或多种硅酸盐与至少一种金属氧化物溶液混合，溶液

中含有低量碱金属离子和碱土金属离子,

如在 DE-A 19815879.3 中所述。

同样该申请中的相关内容全部作为参考结合到本申请中。

按照本发明,也可以使用钛硅酸盐,该钛硅酸盐具有 RUT 结构,并且可以由包括步骤(i)和(ii)的方法制备:

(i) 制备含有至少一种 SiO_2 源和至少一种钛源的混合物;

(ii) 使步骤(i)的混合物在压力容器中结晶,同时加入至少一种模板化合物,以得到悬浮液,其中所使用的模板化合物是胺或铵盐,该物质适用于稳定硅酸盐结构 $[4^4 5^4 6^2]$ 和 $[4^4 5^6 6^5 8^1]$ 的笼。

在 DE-A 19839792.5 中可以看到有关这些催化剂的详细内容。

按照本发明,也可以使用 DE-A 19847630.2 中所述的具有中孔和微孔的二氧化硅,该氧化物优选具有特征(i)至(iii)中的一种或多种:

(i) 中孔和微孔比表面积之和至少为 $300\text{m}^2/\text{g}$;

(ii) 中孔和微孔的孔体积之和至少为 0.2ml/g ;

(iii) 中孔的孔径分布最大值不低于 3nm 。

在上述申请中可以看到有关这些催化剂的其它详细内容,其中的内容全部作为参考结合到本申请中。

片状硅酸盐是具有二维连接的硅酸盐晶格的硅酸盐,例如在 R. M. Barrer “作为吸附剂及分子筛的沸石和粘土矿物质(Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves)”, Academic Press 1978, 第 407 及以下页,尤其 413、421 和 430 页中描述了这类硅酸盐。其中尤其可以提及的是硅镁土、海泡石、叶蜡石、滑石、白云母、钠云母、金云母、黑云母、锂云母、铁锂云母(zinnwaldit)、珍珠云母、硬绿泥石(chloritoide)、绿脆云母(seyberite)、蛭石、蒙脱石如微晶高岭石、皂石、绿脱石、贝得石、锌皂石、锂皂石、氟锂皂石、绿磷石、海绿石、二八面体式伊利石、三八面体式伊利石、贝得石 I 和贝得石 II。

Clathrasil 是三维连接的硅酸盐结构,但其网络通常很窄,以至于动态直径在 0.4nm 以上的分子不能占据其中,例如在 B. Marler, H.

Gies “沸石”(Zeolites), 第15版, 5/7页(1995)中所述。

在本方法的另一优选实施方案中, 上述含有硅酸盐的催化剂在完全或部分失活后进行再生, 并且优选重新用于本发明的反应中。对于本发明所使用的催化剂的再生, 从原则上讲可以使用本领域已知的用于再生含有硅酸盐的催化剂、特别是沸石催化剂的所有方法。通常在有或没有氧或含氧物质存在时, 在 20-700℃下, 对用过的催化剂进行处理, 以使再生后的催化剂的活性高于用过的催化剂。

具体提到的是那些迄今为止所公开的只用于沸石催化剂的方法:

1. 一种用于再生废(沸石)催化剂的方法, 该方法是在分子氧存在时, 在低于 400℃、但高于 150℃的温度下, 将废催化剂加热一段时间, 该时间要足够长, 以提高废催化剂的活性, 如 EP-A 0 743 094 中所述;

2. 一种用于再生废(沸石)催化剂的方法, 该方法是在分子氧的体积含量不超过 5% 的气流存在时, 在 150-700℃下, 将废催化剂加热一段时间, 该时间要足以改善废催化剂的活性, 如 EP-A 0 790 075 中所述;

3. 一种用于再生废(沸石)催化剂的方法, 其中含氧气体存在时, 在 400-500℃下, 对废催化剂进行加热, 或者利用溶剂, 优选在比反应过程中所采用的温度高出 5-150℃的温度下, 对废催化剂进行洗涤, 如 JP 3 114 536 中所述;

4. 一种用于再生废(沸石)催化剂的方法, 该方法是在空气中、在 550℃下煅烧废催化剂, 或者利用溶剂洗涤废催化剂, 从而恢复催化剂的活性, 如在 “Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. 1986(Tokyo)” 中所述;

5. 一种用于再生(沸石)催化剂的方法, 该方法包括如下步骤(I)到(II):

(I) 在含有少于 2% 体积氧的气氛中, 在 250-600℃的温度范围内, 对至少部分失活的催化剂进行加热,

(II) 在 250-800℃的温度范围内, 优选为 350-600℃, 利用含

有供氧物质或氧或其中两种或多种物质混合物的量在 0.1-4%体积范围内的气流, 处理催化剂,

其中该方法还可进一步包括步骤(III)和(IV),

(III) 在 250-800℃ 的温度范围内, 优选为 350-600℃, 利用含有供氧物质或氧或其中两种或多种物质混合物的量在 4-100%体积范围内的气流, 处理催化剂,

(IV) 在含有最高达 20% 体积液体蒸汽的惰性气流中冷却步骤(III)中得到的再生后的催化剂, 其中所述液体选自水、醇、醛、酮、醚、酸、酯、腈、烃以及其中两种或多种物质的混合物。

可以在 DE-A 19723949.8 中看到有关这一方法的详细内容。

对于本发明方法的反应条件, 没有特别的限制。该反应可以在低于大气压、大气压或高于大气压的压力下进行, 这取决于所采用的反应温度。反应温度通常在大约 25 到大约 150℃ 的范围内, 优选为大约 50 到大约 120℃, 尤其为大约 70 到大约 100℃。

对于溶剂, 可以使用有机溶剂或水或它们的混合物。优选在水溶液或悬浮液中进行反应。

反应时间在 1 分钟到数小时的范围内。对于氧化剂与 PMIDE 的摩尔比没有特别限制; 对每摩尔 PMIDE, 优选使用至少 0.5mol 氧化剂, 进一步优选为至少 1mol。

正如已经提到的, 可以在悬浮液中或以固定床的操作方式使反应混合物与催化剂接触。反应可以间歇或连续进行。

尤其为了避免安全方面的危险, 通常在反应过程中设定氧含量, 以使其可靠地位于爆炸极限之外。例如通过混入适当的惰性气体如氮, 即可实现这一点。

下列实施例举例说明本发明:

实施例:

实施例 1

在配有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝器的 250ml 三颈烧瓶中, 在搅拌的同时, 将溶于 100ml 去离子水中的 20g 催化剂(具有 BEA 结构的

Cr/沸石, 其铬含量为 2.8%wt) 与 34gPMDIE 混合, 并加热到 85℃。在达到这一温度后, 加入 70ml 浓度为 30 % wt 的 H₂O₂ 溶液, 并且使该溶液反应 1 小时。冷却之后, 将催化剂分离出来, 分析澄清的反应溶液。借助于 HPLC, 利用 UV 检测, 确定草甘膦的含量为 3.2%wt; 以所使用的 PMIDE 为基准, 这对应着 18mol% 的收率。

实施例 2

利用 20g 蒙脱石(堆密度: 670g/l; 比表面积: 230m²/g) 作为催化剂, 重复实施例 1。所形成的反应混合物中草甘膦的含量为 6.6%wt, 以所使用的 PMIDE 为基准, 这对应着 44% 的收率。