

项目评价

草甘膦生产工艺路线比较

胡志鹏

(76041 部队, 桂林 541001)

摘 要: 亚氨基二乙酸和甘氨酸都可以作为草甘膦的前身化合物, 而它们又可以由 2 种以上前身化合物, 通过多种工艺来合成。所以, 草甘膦的生产路线有多种。文中比较了不同草甘膦生产路线的优缺点, 详细讨论了亚氨基二乙酸和甘氨酸不同生产方法的技术经济性。

关键词: 草甘膦; 亚氨基二乙酸; 甘氨酸; 制备; 方法; 评论

文章编号: 1673-9647(2008)2-0031-05

中图分类号: TQ453.2*2

文献标识码: A

草甘膦 (英文通用名称 Glyphosate) 又称农达、农民乐等, 属芽后内吸非选择性高效广谱除草剂, 具有广谱、低毒和无残留的特点。草甘膦主要应用于转基因作物领域。20 世纪 90 年代以来, 转基因抗草甘膦作物如大豆、玉米等的创制和大面积种植, 使全球对草甘膦的需求持续增加。为此, 2006 年底以来, 草甘膦价格疯狂上涨, 我国草甘膦及上游原材料公司业绩显著提高。

1 我国草甘膦生产能力

目前, 我国草甘膦生产企业约有 30 余家, 见表 1。

2 我国草甘膦生产工艺概况

我国草甘膦的生产工艺主要分为甘氨酸法和二乙醇胺—亚氨基二乙酸 (IDA) 法 (表 1)。目前甘氨酸法草甘膦占到国内总产量的 70% 以上, 每吨草甘膦需消耗甘氨酸 0.96 t, 国产甘氨酸 80% 用于草甘膦生产, 市场容量 20 万 t/a 左右。草甘膦生产工艺路线见图 1。

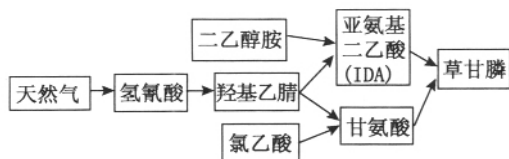


图 1 草甘膦生产工艺路线

国际的主流路线则是氢氰酸—IDA (路线 2)。该方法生产简单、环境友好、操作方便, 成本低廉。世界最大的草甘膦生产企业孟山都在全球的 6 套生产装置全部采用 IDA 路线, 年产量 20 万 t 以上。

我国草甘膦生产工艺, 氯乙酸—甘氨酸法

(路线 4) 和二乙醇胺—IDA 法 (路线 1), 这两种路线之所以成为国内主流, 主要由国内特殊的行

表 1 我国草甘膦主要生产企业及能力

生 产 企 业	工 艺 路 线	生 产 能 力 万 t/a
浙江新安化工集团股份有限公司	甘氨酸 / IDA	5
安徽华星化工股份有限公司	IDA	1.5
江苏镇江江南化工厂	甘氨酸 / IDA	2.3
南京红太阳集团	IDA	2.0
南通江山农药化工股份有限公司	甘氨酸	1.5
浙江金帆达化工有限公司	甘氨酸	1.2
江苏好收成韦恩农药化工有限公司	IDA	1.2
山东胜邦绿野化学有限公司	甘氨酸	1.0
福建省三农集团股份有限公司	甘氨酸	1.0
江苏快达股份有限公司	IDA	1.0
浙江龙游绿得农药化工有限公司	IDA	0.8
浙江拜克开普化工有限公司	IDA	0.5
江西电化高科有限责任公司	甘氨酸	0.5
浙江菱化集团有限公司	甘氨酸	0.5
江苏安邦电化有限公司	IDA	0.5
江苏银燕化工股份有限公司	IDA	0.5
安徽氯碱化工集团有限责任公司	IDA	0.5
上海市沪江生化厂 (沪江联合)	甘氨酸	0.5
江苏苏州佳辉化工有限公司	IDA	0.5
上海开普精细化工有限公司	IDA	0.3
河北奇峰化工有限公司	甘氨酸	0.3
河南省安阳林药厂	甘氨酸	0.2
安徽海丰精细化工股份有限公司	IDA	0.2
四川福华化工有限公司	甘氨酸	0.15
江苏常熟农药厂有限公司	甘氨酸	0.15
河北保定中原绿农化工有限公司	甘氨酸	0.1
合计		23.9

收稿日期: 2008-01-04

作者简介: 胡志鹏 (1969-), 男, 湖南省人, 高级工程师, 从事化学农药方面的研究工作。

业环境以及技术壁垒造成。例如,国内缺乏稳定低廉的HCN来源,限制了下游IDA的发展,HCN制甘氨酸技术困难尚没有克服。乙二醇胺—IDA路线也受制于国内乙二醇胺短缺、进口乙二醇胺价格昂贵。在这种特殊国情之下,已在国外完全淘汰的落后的氯乙酸法才占据了国内主流地位。

氯乙酸—甘氨酸路线经过国内企业的多年摸索,通过优化生产工艺条件、采用先进的大型设备和DCS自控,产品收率、原材料消耗等方面不断提升,生产成本得以降低,副产物的综合利用(如新安股份的氯循环)也有明显进步。但该路线的弱点也非常明显,如工艺路线长(收率不高)、产品含杂质高(提纯步骤多)、副产物和三废多(环保压力大)等。

目前,制约国内HCN路线草甘膦的两个主要瓶颈(高质量的HCN原料和甘氨酸技术壁垒)均已明显改善,拓展草甘膦市场优势得天独厚。

我国天然气资源丰富,天然气制HCN技术已经相对成熟。重庆紫光化工的亚氨基二乙腈纯度达到95%以上,销售价格13 500~14 000元/t,相比乙二醇胺有一定的价格优势,发展IDA路线草甘膦具备明显的经济价值。正在重庆筹建5万t/a亚氨基二乙腈,类似路线在其他企业实施也有传闻。由HCN合成IDA收率较高(文献收率85%~90%),工艺过程适合连续化、大规模生产,三废低、副产物少,也是国际主流的草甘膦生产工艺。而三峡英力则是甘氨酸路线进步的代表。该路线的技术先进性非常明显:流程短,如无需氧化步骤;副产物少;产品质量好。一旦困扰该路线的甘氨酸生产技术得到突破,竞争力也非常突出。这两种天然气HCN路线也存在一定的竞争关系,从行业的角度,这种路线之争对于提高我国草甘膦行业技术水平、降低生产成本和环保压力大有好处。不同草甘膦路线的比较见表2。

表2 不同草甘膦生产路线的比较

工艺路线	优点	劣势	现状	国内发展趋势	代表公司
乙二醇胺 IDA法	国内在脱氢、氧化等关键环节技术突破	乙二醇胺依赖进口,价格高,设备投资高	国内IDA工艺,占产量20%以上	如果原料问题得不到解决,将逐步被天然气HCN路线替代,华星化工该替代项目2008年投产	华星化工
羟基乙腈 IDA法	三废低、副产物少、成本低	长期受制于国内HCN原料来源和技术壁垒	国际主流的草甘膦生产方法	随着国内天然气法制HCN、亚甲基二乙腈等关键技术的突破,成本优势明显	孟山都,重庆紫光化工
羟基乙腈 甘氨酸法	流程短、收率高、污染少、质量好	HCN来源缺乏,技术不成熟,产业经验少	关键的甘氨酸生产技术突破,产业化刚起步	随着技术进步和产业化经验增加,对传统氯乙酸法有较强替代作用	三峡英力
氯乙酸甘 氨酸法	技术成熟,投资低	产品杂质多,三废高,环保压力大	国内主流工艺,占总产量70%以上	小企业成本高、环保压力大。技术进步和成本降低空间小,有被新工艺替代的趋势	新安股份

3 草甘膦的主要生产工艺

草甘膦的合成路线分为甘氨酸路线和亚氨基二乙酸路线(IDA)。甘氨酸路线又可分为亚磷酸二甲酯和亚磷酸三甲酯工艺,该路线以多聚甲醛为原料。目前,我国草甘膦生产甘氨酸法占75%,占据主导地位,而且新建的产能大部分仍然采用甘氨酸法,工艺路线是甘氨酸—亚磷酸二甲酯—草甘膦路线(甘氨酸/亚磷酸二甲酯工艺)。其次

为乙二醇胺—IDA—草甘膦路线(亚氨基二乙酸/乙二醇胺工艺,简称IDA法),占另外的30%。前者的代表是新安股份,后者的代表是华星化工。

3.1 甘氨酸/亚磷酸二甲酯工艺

从未来新、扩建项目看,我国主要采用甘氨酸/亚磷酸二甲酯路线。甘氨酸/亚磷酸二甲酯工艺生产草甘膦的甘氨酸单耗为0.96t/t。目前,我国甘氨酸/亚磷酸二甲酯法草甘膦产能在7万t/a

左右，仅浙江新安江化工集团股份有限公司、镇江江南化工厂和南通江山农药股份有限公司三家合计产能就达到 5.9 万 t/a。以装置开工率 65% 计算，年需甘氨酸超过 4 万 t。

从我国几家主要甘氨酸/亚磷酸二甲酯法草甘膦生产企业的动向看，该工艺未来仍有部分新/扩建产能。其中，2004 年江山农药股份有限公司把原计划 5 000 t/a 种衣剂改为草甘膦技术改造项目，并把 200 t/a 精喹禾灵项目变为 1 万 t/a 甘氨酸项目改造，还把原计划 5 000 t/a 多聚甲醛项目扩大到 1 万 t/a，并且已经完工。说明在当前形势下，江山农药股份公司将继续加大草甘膦的发展力度。这些都说明甘氨酸/亚磷酸二甲酯法草甘膦生产工艺仍具有发展潜力，甘氨酸在草甘膦行业的市场仍在发展。

氯乙酸是生产甘氨酸的主要原料。我国主要采用醋酸氯化法生产氯乙酸，产能已超过 25 万 t/a，2 套最大的生产装置分别属于阿克苏公司在泰兴化学工业园建设 2.5 万 t/a 装置和江苏无锡格林艾普化工股份有限公司 2.5 万 t/a 装置，其他均为小规模生产，如河北石家庄合成化工厂、南通江山农药厂、江苏北方氯碱集团、青岛碱业股份有限公司、安庆电化厂、湖南海利常德农药化工厂、太原农药厂等。

甘氨酸/亚磷酸二甲酯工艺经企业不断进行技术完善和工艺优化，竞争力得到进一步的提高，但今后仍将面临 IDA 法（华星化工采用此工艺）的竞争，多聚甲醛在此领域的消费也将受到挑战。

3.2 亚氨基二乙酸/二乙醇胺工艺

二乙醇胺合成草甘膦的制备工艺较为先进、收率较高、产品质量较好，且在生产过程中对环境无污染。其技术要点是：以二乙醇胺、氢氧化钠等为起始原料，通过催化脱氢制备亚氨基二乙酸，再以中间体亚氨基二乙酸和亚磷酸、甲醛经过缩合反应制得中间体双甘膦后，以双甘膦、双氧水等为原料经氧化反应制得草甘膦原粉。

目前，华星化工采用的工艺是 IDA 法，在双甘膦—草甘膦的工序中，采用的是国际先进的空气氧化法（国内为双氧水氧化法），可节约原料成本近 500 元/t，同时可使氧化收率提高至 98%~99%（双氧水氧化相应数字 85%）。华星化工生产工艺先进，收率、质量、成本控制等方面在全国处于领先地位。在二期投产达到规模生产之后，

产品的毛利率将有所上升，未来将保持高毛利水平。

华星化工还掌握了用亚氨基二乙腈代替二乙醇胺合成 IDA 的方法。该法可以利用我国西南地区丰富的天然气提供相对廉价的原料。第一步是建立天然气合成 IDA 生产线，以满足公司以及合资公司的生产需求；第二步是在重庆直接建设草甘膦生产线，逐步发展成为全国最大的草甘膦生产商。该公司用天然气合成 IDA 的成本约 0.9 万元/t，而采用二乙醇胺作原料，IDA 的生产成本高达 1.3 万元/t。主要原因是二乙醇胺依赖进口，而我国又对其收取反倾销税，价格高。因此，采用天然气路线，将大大降低产品成本，并减少原材料国际市场波动的风险。

我国 IDA 法生产草甘膦由于原料 IDA 供应有限，所以发展较慢。目前，困扰草甘膦产率和成本的主要瓶颈之一是生产工艺流程中的最后一个工序，即双甘膦氧化为草甘膦的转化率以及催化剂的分离问题。这一问题直接关系到产品的成本。此前，该步骤有多种方法可选择，如采用纯氧或双氧水，并需借助催化剂，如浓硫酸、氧化物、钨酸盐等。这几种方法都存在成本高、工艺复杂、转化率偏低、耗能高等弊病。中国科学技术大学研究出一种光化学法，可高效、节能地完成上述反应。该工艺无需催化剂，可有效提高能源利用率，最大限度地增加草甘膦产率，瞬时启动和停止反应，简化工艺，消除污染，实现绿色流程。目前，该项研究成果已进入中试放大阶段，并取得了较理想的检测结果。草甘膦不同工艺路线生产指标对比见表 3。

表 3 草甘膦不同工艺路线经济指标对比

			元/t
项 目	原料	能耗	合计
甘氨酸法			
亚磷酸二甲酯路线	26 586	2 220	28 806
亚磷酸三甲酯路线	28 912	895	29 807
亚氨基二乙酸法			
氢氰酸路线	33 475	10 325	43 800
二乙醇胺路线	26 976	1 560	28 536

从表 3 可以看出，二乙醇胺工艺路线成本最低（华星化工采取此工艺），亚磷酸二甲酯路线次之，氢氰酸路线最高。二乙醇胺工艺路线显然最具成长性。我国氢氰酸路线使用的是合成氢氰酸，

价格较高, 而且该工艺能耗很高, 导致整体生产成本过高。国内对该工艺的研究并不深入, 短期内难有实质性突破。

4 甘氨酸主要生产工艺

甘氨酸是结构最简单的氨基酸, 广泛用于食品、医药、饲料、农药等领域。甘氨酸化学合成工艺主要有氯乙酸氨解法、施特雷克法 (Strecker)、海因法 (Hydantion) 及其改进工艺。国外甘氨酸生产厂家基本上都采用先进的改进 Strecker 工艺或直接 Hydantion 工艺, 并有采用生物技术由氨基腈生产甘氨酸的发展趋势。国际大型厂商大多利用丙烯腈副产氢氰酸和羟基乙腈生产甘氨酸, 成本低、质量好, 一般纯度可以达到 99% 以上。

4.1 氯乙酸氨解工艺

甘氨酸是草甘膦的主要原料, 我国目前主要采取以氯乙酸和氨为原料, 使用乌洛托品催化剂和水溶剂, 后处理采用甲醇醇析获得。该工艺产生大量富含氯化铵和甲醛的废水, 环保处理费用较高。而且, 该工艺生产的甘氨酸产品纯度低, 仅为 95%, 杂质氯化物质量分数高达 0.06%~0.5%, 要生产草甘膦需进行 2 次重结晶, 对产品的收率影响很大。氯乙酸氨解法生产甘氨酸原料消耗及成本见表 4。

表 4 氯乙酸氨解法生产甘氨酸原料消耗及成本

原料名称	纯度 /%	单耗 / (t·t ⁻¹)	单价 / (元·t ⁻¹)	成本 / 元
氯乙酸	96	1.550	6 500	10 075
液氨	工业级	0.850	1 850	1 573
乌洛托品	98	0.30	7 362	2 209
甲醇	98	2.10	2 500	5 250
合计				19 107

4.2 Strecker 工艺

将甲醛水溶液、氰化钠和氯化铵混合后在低温下进行反应, 反应结束后加入醋酸使亚氨基乙腈析出, 然后溶解在乙醇内, 加入硫酸后转化为氨基乙腈硫酸盐, 最后加入化学计量的氢氧化钡生成硫酸钡和甘氨酸。该工艺同样存在生产成本高、产品质量差和环境污染严重的缺点。Strecker 工艺原料消耗及成本见表 5。

4.3 Hydantion 工艺

国内甘氨酸生产普遍采用国外完全淘汰的氯乙酸法工艺, 产品质量差、流程长、三废多。三

表 5 Strecker 工艺原料消耗及成本

原料名称	纯度 /%	单耗 / (t·t ⁻¹)	单价 / (元·t ⁻¹)	成本 / 元
甲醛	37	0.25	1 570	393
氰化钠	70	0.93	8 500	7 905
碳酸氢铵	70	1.02	1 550	1 581
氢氧化钡	80	1.43	2 450	3 500
硫酸	90	0.725	380	275
合计				13 654

峡英力国内首家应用 Hydantion 法生产甘氨酸, 技术先进性无容置疑, 但产品收率和规模化生产等关键指标尚需考验, 成熟度尚需完善, 生产成本还难以准确估计。国内现有草甘膦企业普遍落后的生产工艺为三峡英力等新生力量提供了良好机遇。三峡英力甘氨酸项目 2007 年 10 月份开始试车, 年底投入生产运行。由天然气制 HCN 衍生物能发展出两种不同的草甘膦替代技术路线, 将对现有路线形成强烈冲击。

4.4 改进的 Strecker 工艺

为了提高甘氨酸的质量, 降低生产成本和减少环境污染, 国外开发了以氢氰酸替代氰化钠或氰化钾改进的 Strecker 工艺, 反应以氢氰酸、甲醛、氨和二氧化碳为原料, 反应液在管式反应器中进行。该工艺具有流程短、收率高和不产生污染等诸多优势, 但由于氢氰酸的剧毒性和易挥发性, 无法长距离运输, 装置只能放在其原料装置附近。

4.5 直接 Hydantion 工艺

Hydantion 工艺的发展源于寻找氢氰酸的替代品, 以消除甘氨酸生产的地域局限性。羟基乙腈是氢氰酸和甲醛的加成产物, 其沸点为 183, 在高温下易分解为氢氰酸和甲醛, 因此从生产和化学角度来说, 以羟基乙腈为原料来生产甘氨酸, 既解决了氢氰酸不易处理的缺陷, 又保持了改进 Strecker 工艺的优点。该工艺目前正成为国外最受关注的技术路线之一。直接 Hydantion 工艺原料消耗及成本见表 6。

表 6 直接 Hydantion 工艺原料消耗及成本

原料名称	纯度 /%	单耗 / (t·t ⁻¹)	单价 / (元·t ⁻¹)	成本 / 元
羟基乙腈	100	0.92	7 000	6 440
氨水		0.1	2 900	290
二氧化碳		0.1	2 000	200
合计				6 930

5 结束语

由于市场需求强劲和巨大利益的刺激, 国内可能会引发又一次草甘膦建设热潮。目前, 国内已经有多家企业正在建设规模化草甘膦生产装置, 同时也在加快二乙醇胺装置建设。预计 2008 年我国草甘膦生产能力将达到 34 万 t/a。根据国内一些大型企业规划来看, 预计 2010 年我国草甘膦生产能力将达到 50 万 t/a。届时, 我国草

甘膦生产能力将占全球需求量的 50%左右。业内人士预计, 全球草甘膦供应紧张的局面将在 2008 年下半年略有缓解, 可是直到 2008 年底, 华星化工、新安股份和江山股份等草甘膦企业的业绩将保持高速发展之势, 股价可能随之扶摇直上, 不断创出新高。但如果国内装置建设过快, 2009—2010 年左右全球草甘膦可能又会呈现出供过于求的局面。

Comparison of Process Technologies of Producing Glyphosate

HU Zhi-peng

(No.76041 Troops, Guilin 541001, China)

Abstract: To describe the process technologies of producing glyphosate. To compare different process technologies of producing glyphosate. To make technical economic comparison of these processes.

Keywords: glyphosate; imino-diethyl-acetic acid; amino acetic acid; production; process; comments

· 部分科技期刊联合征订启事 ·

《医药化工》月刊是专门报道从医药化工原辅料、中间体、原料药到药剂以及相关精细化学品这一完整产品链的跨行业媒体, 目前国内没有同类期刊。她以专家的视角, 综观上下游产品的研究开发、生产建设、市场供需等的最新进展, 精辟分析行业重点、焦点、热点、难点问题。既有长篇综述专论, 也有精选新闻资讯。订户会从中不断发现精品和亮点。同时每期都有近千种医药化工原料和中间体、原料药的最新进出口统计数据, 以及权威部门发布的新建化工与医药项目情况, 对业内读者具有重要参考价值。主要栏目: 焦点关注、热点追踪、专家点石、行业大观、生产要览、研发进展、技术探究、高新技术、综合资讯、新建项目、技术市场、进出口统计、价格简报和产品供求等。读者范围: 医药化工原辅料、中间体、原料药和药剂以及相关精细化工、生物工程的生产、科研、管理、营销单位以及相关大专院校。该刊为大 16 开。正文单色 70 克胶版纸。封面彩色 128 克铜版纸。定价每本 20 元。全年 12 期 240 元。在该刊刊登供求信息, 收费 720 元/年 (赠送全年刊物)。

发行单位: 中国医药化工网 www.yyhg.com.cn; 中国制药化工装备网 www.zyzb.net

地 址: 北京市朝阳区花家地西里 306 楼 1-103 邮 编: 100102

电话/传真: 010-64725713 64722691 64712075

联系人: 苏沛 13051370753 E-mail: yyhyk@163.com