

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07F 9/38 (2006.01)

B01J 23/38 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710193468.7

[43] 公开日 2008 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 101165064A

[22] 申请日 2000.12.21

[21] 申请号 200710193468.7

分案原申请号 00818717.7

[30] 优先权

[32] 1999.12.21 [33] US [31] 60/171,313

[71] 申请人 孟山都技术有限责任公司

地址 美国密苏里

[72] 发明人 M·A·雷伯 J·R·埃伯纳

K-T·万 A·伍兹

P·E·罗杰斯

[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 孙 爱

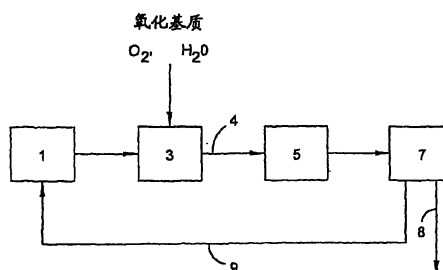
权利要求书 2 页 说明书 83 页 附图 16 页

[54] 发明名称

氧化基质的做法

[57] 摘要

本发明提供一种氧化选自 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐、甲醛和甲酸组成的组的基质的方法，所述方法包括将所述基质与氧化催化剂在 pH 小于 3 的溶液或淤浆中、在氧气存在下接触，其中所述催化剂包括碳载体，所述碳载体的表面上有贵金属和碲，所述贵金属选自铂、钯、钌、铑、铱、银、钼、金和它们的组合的组。



1. 氧化选自由 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐、甲醛和甲酸组成的组的基质的方法,所述方法包括将所述基质与氧化催化剂在 pH 小于 3 的溶液或淤浆中、在氧气存在下接触,其中所述催化剂包括碳载体,所述碳载体的表面上有贵金属和碲,所述贵金属选自由铂、钯、钌、铑、铈、银、铱、金和它们的组合的组。

2. 权利要求的方法,其中所述贵金属占所述催化剂重量的 0.5% 到 20%。

3. 权利要求的方法,其中所述贵金属占所述催化剂重量的 2.5% 到 10%。

4. 权利要求 1 的方法,其中碲至少占所述催化剂重量的 0.05%。

5. 权利要求 1 的方法,其中碲占所述催化剂重量的 0.05%到 10%。

6. 权利要求 1 的方法,其中碲占所述催化剂重量的 0.1%到 10%。

7. 权利要求 1 的方法,其中碲占所述催化剂重量的 0.1%到 2%。

8. 权利要求 1 的方法,其中贵金属与碲的摩尔比为 10:1 到 0.05:1。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂包括在所述碳载体的表面上的铂。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂包括在所述碳载体的表面上的钯。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述碳载体是活性炭。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述接触在连续的反应器系统中进行。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述接触在间歇的反应器系统中进行。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述接触是在 30 到 130psig 的压力下进行。

15. 权利要求 1 的方法,其中所述接触是在 80 到 110℃的温度下

进行。

16. 权利要求 1 的方法，其中所述接触是在 pH 为 1 到 2 的溶液或淤浆中进行的。

17. 权利要求 1 的方法，其中贵金属原子在表面与碲合金化。

18. 权利要求 1 的方法，其中大部分贵金属原子在表面与碲合金化。

19. 权利要求 1 的方法，其中基本上所有的贵金属原子在表面与碲合金化。

20. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂还包括在所述碳载体的表面上的铁。

氧化基质的做法

本申请是申请日为 2000 年 12 月 21 日、发明名称为“补充促进剂与碳担载的含贵金属的催化剂一起在液相氧化反应中的用途”、国家申请号为 00818717.7 的中国专利申请的分案申请。

相关申请的交叉参考

本申请要求 1999 年 12 月 21 日申请的 USSN 60/171 313 作为优先权，其全文引入本文供参考。

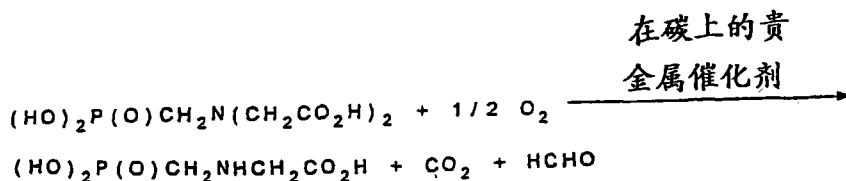
发明领域

本发明一般地涉及使用碳担载的含贵金属的催化剂（特别是深度还原的催化剂）与补充促进剂（例如铋或碲）的液相氧化法。一特别优选的实施方案中，本发明涉及使 N-（磷酰甲基）亚氨基二乙酸（“PMIDA”）或其盐氧化形成 N-（磷酰甲基）甘氨酸（在农用化学工业也称为“草甘膦”）或其盐的此类方法。本发明还涉及用补充促进剂提高碳担载的含贵金属的催化剂（特别是深度还原的催化剂）的活性、选择性和/或稳定性。

发明背景

N-（磷酰甲基）甘氨酸描述在 US3 799 758 (Franz) 中。N-（磷酰甲基）甘氨酸及其盐便于以水剂作为苗后除草剂施用。草甘膦是适用于杀死或控制多种植物包括发芽的种子、露出的秧苗、成熟和已形成的木本和草本植物、和水生植物的高效的商业上重要的广谱除草剂。

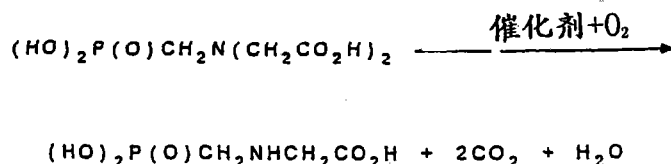
本领域已知多种制备 N-（磷酰甲基）甘氨酸的方法。Franz (US3 950 402) 公开通过在包含沉积在活性碳载体表面的贵金属的催化剂存在下用氧使 PMIDA 液相氧化裂解制备 N-（磷酰甲基）甘氨酸：



典型地还生成其它副产物，如甲酸（ HCO_2H ），通过所述甲醛副产物氧化生成；和氨甲基膦酸（“AMPA”），通过 N-（膦酰甲基）甘氨酸氧化生成。虽然所述 Franz 法产生可接受产率和纯度的 N-（膦酰甲基）甘氨酸，但由于所述反应的氧化条件下一些贵金属被氧化成更易溶解的形式，而且 PMIDA 和 N-（膦酰甲基）甘氨酸都配体作用使所述贵金属溶解，导致所述贵金属进入反应溶液（即“沥滤”）的损失很大。

在 US3 969 398 中 Hershman 公开可仅用活性炭（不存在贵金属）使 PMIDA 氧化裂解生成 N-（膦酰甲基）甘氨酸。在 US4 624 937 中 Chou 还公开可通过在用于氧化反应之前从碳催化剂表面除去氧化物提高 Hershman 公开的碳催化剂的活性。也参见 US4 696 772，Chou 提供了关于通过从碳催化剂表面除去氧化物提高碳催化剂活性的不同论述。虽然这些方法显然不存在贵金属沥滤的问题，但它们用于 N-膦酰甲基亚氨基二乙酸的氧化裂解时趋于产生更高浓度的甲酸和甲醛副产物。这些副产物特别不受欢迎，因为它们与 N-（膦酰甲基）甘氨酸反应产生不想要的副产物（主要是 N-甲基-N-（膦酰甲基）甘氨酸，有时称为“NMG”），使 N-（膦酰甲基）甘氨酸的产率下降。此外，所述甲醛副产物本身也因其潜在毒性而不受欢迎。参见 Smith 的 US5 606 107。

因此，最佳地已建议在单一反应器中在使 PMIDA 氧化成 N-（膦酰甲基）甘氨酸的同时使所述甲酸和甲醛氧化成二氧化碳和水，从而得到以下净反应：



如上述参考文献所建议的，该方法需要存在碳（主要使 PMIDA 氧化生成 N-（膦酰甲基）甘氨酸和甲醛）和贵金属（主要使甲醛和甲酸氧化生成二氧化碳和水）。已试图开发用于此氧化过程的稳定催化剂，但尚不

完全令人满意。

象 Franz 一样, Ramon 等 (US5 179 228) 公开使用沉积在碳载体表面的贵金属。但为减少沥滤的问题 (Ramon 等报告每次循环损失高达 30% 贵金属), Ramon 等公开在所述氧化反应结束后用加压氮气冲洗反应混合物使贵金属再沉积在碳载体表面。据 Ramon 等所述, 氮气冲洗使贵金属损失降至低于 1%。用此方法所致贵金属损失量仍不能接受。此外, 使贵金属再沉积可能导致贵金属表面积损失, 从而使催化剂活性下降。

用不同方法, Felthouse (US4 582 650) 公开使用两种催化剂: (i) 使 PMIDA 氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸的活性炭, 和 (ii) 同时使甲醛氧化成二氧化碳和水的助催化剂。所述助催化剂由孔内有贵金属的硅铝酸盐载体组成。使所述孔的大小排斥 N-(膦酰甲基)甘氨酸, 从而防止 N-(膦酰甲基)甘氨酸使所述助催化剂的贵金属中毒。据 Felthouse 所述, 这两种催化剂一起使用可同时使 PMIDA 氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸和使甲醛氧化成二氧化碳和水。但该方法存在以下缺点: (1) 难以从所述硅铝酸盐载体中回收所述昂贵的贵金属再利用; (2) 难以设计这两种催化剂使其速率匹配; 和 (3) 所述表面上未沉积贵金属的碳载体趋于以可能超过 10%/循环的比率失活。

在 PCT/US99/03402 中, Ebner 等公开了用深度还原的碳担载的贵金属催化剂由 PMIDA 化合物制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸化合物的反应方法, 表现出改善的耐贵金属沥滤性而且不希望副产物 (例如甲醛) 的破坏增加。典型地该反应方法仍未消除所有甲醛和甲酸副产物, 因而也未消除所有 N-甲基-N-(膦酰甲基)甘氨酸副产物。

因此, 仍需要使 PMIDA 氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸的改进反应方法, 使用表现出耐贵金属沥滤性而且甲酸和甲醛至二氧化碳和水的氧化增加 (即甲酸和甲醛的活性提高) 的催化剂。

发明概述

本发明提供一种改进的使 PMIDA、PMIDA 的盐和 PMIDA 的酯氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸、N-(膦酰甲基)甘氨酸盐和 N-(膦酰甲基)甘氨酸酯的方法, 特别地该方法使用这样的催化剂 (或催化剂体系): (a) 表

现出耐贵金属沥滤性, 和 (b) 甲酸和/或甲醛的氧化增加, 从而 NMG 的生成减少; 一种使一般基质氧化的改进方法, 其中仅通过所述催化剂与补充促进剂混合(而非使用已经含所述促进剂因而生产成本更高的催化剂)提高用于催化所述氧化的碳担载的含贵金属的催化剂的活性、选择性和/或稳定性; 一种活性、选择性和/或稳定性提高的氧化催化剂体系(特别是用于氧化 PMIDA 化合物的氧化催化剂体系)的改进制备方法; 及一种活性、选择性和/或稳定性提高的氧化催化剂体系(特别是用于氧化 PMIDA 化合物的氧化催化剂体系)。

简言之, 本发明涉及一种在催化剂和补充促进剂存在下使甲酸或甲醛氧化的方法。其中, 所述催化剂包含贵金属和碳载体; 所述补充促进剂与所述催化剂之质量比为至少约 1: 15 000。

本发明还涉及一种用包含碳载体和贵金属的催化剂使一般基质氧化的方法。该实施方案中, 所述方法包括在所述催化剂和补充促进剂存在下使所述基质与氧气接触。其中, 所述补充促进剂与所述催化剂之质量比为至少约 1: 15 000。而且, 所述催化剂用于所述基质的氧化之前, 所述催化剂:

A. 包括非石墨类碳载体, 有位于所述非石墨类碳载体表面的贵金属; 而且

可如下鉴别: 所述催化剂的干试样在氨气氛中以约 10°C/min 的速率从约 20°C 加热至约 900°C 然后在约 900°C 保持约 30 分钟时, 产生不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂; 或

B. 包括非石墨类碳载体, 有位于所述非石墨类碳载体表面的贵金属和催化剂表面促进剂; 而且

可如下鉴别: 所述催化剂的干试样在氨气氛中在约 500°C 的温度下加热约 1 小时之后, 且在所述氨气氛中加热后接触氧化剂之前, 在氨气氛中以约 10°C/min 的速率从约 20°C 加热至约 900°C 然后在约 900°C 保持约 30 分钟时, 产生不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂; 或

C. 包括非石墨类碳载体, 有位于所述非石墨类碳载体表面的贵金属、碳和氧, 通过 X-射线光子光谱法测量所述表面上碳原子与氧原子之比

为至少约 30: 1; 或

D. 包括非石墨类碳载体, 有位于所述非石墨类碳载体表面的贵金属、催化剂表面促进剂、碳和氧; 而且

可如下鉴别: 所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后, 且在所述催化剂在氢气氛中加热后接触氧化剂之前, 通过 X-射线光电光谱法测量所述表面上碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1; 或

E. 包括非石墨类碳载体, 有 (i) 位于所述非石墨类碳载体表面的贵金属; 和 (ii) 从表面向内测量厚度为约 50 埃的包含氧和碳的表面层, 通过 X-射线光电光谱法测量所述表面层内碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1; 或

F. 包括非石墨类碳载体, 有: (a) 位于所述非石墨类碳载体表面的贵金属和催化剂表面促进剂; 和 (b) 从表面向内测量厚度为约 50 埃的包含氧和碳的表面层; 而且

可如下鉴别: 所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后, 且在所述催化剂在氢气氛中加热后接触氧化剂之前, 通过 X-射线光电光谱法测量所述表面层内碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1; 或

G. 通过以下方法形成, 所述方法包括: 使贵金属沉积在非石墨类碳载体的表面上, 然后在至少约 400℃ 的温度下加热所述表面, 其中所述贵金属沉积之前, 通过 X-射线光电光谱法测量所述非石墨类碳载体表面上碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1; 或

H. 通过以下方法形成, 所述方法包括: 使贵金属沉积在碳载体的表面上, 然后使所述表面暴露于还原环境, 其中所述贵金属沉积之前, 所述碳载体表面有这样量的碳原子和氧原子以致通过 X-射线光电光谱法测量所述表面上碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1; 或

I. 通过以下方法形成, 所述方法包括: 使贵金属沉积在非石墨类碳载体的表面上, 然后在高于约 500℃ 的温度下加热所述表面。

本发明还涉及一种氧化催化剂体系的制备方法。

涉及氧化催化剂体系制备方法的一实施方案中,所述方法包括在甲酸或甲醛存在下使含贵金属的催化剂与补充促进剂混合。其中所述含贵金属的催化剂包含贵金属和碳载体;所述补充促进剂与所述含贵金属的催化剂之质量比为至少约 1: 15 000。

涉及氧化催化剂体系制备方法的另一实施方案中,所述催化剂体系用所述非石墨类碳载体表面上有碳原子和氧原子的碳载体制备。该方法中,使贵金属沉积在所述碳载体的表面上形成含贵金属的催化剂。然后从所述含贵金属的催化剂表面除去含氧官能团形成包含脱氧表面的含贵金属的催化剂。

除去含氧官能团包括:

(i) 在高于约 500℃ 的温度下加热所述含贵金属的催化剂表面; 或
(ii) 在至少约 400℃ 的温度下加热所述含贵金属的催化剂表面, 其中所述贵金属沉积之前, 通过 X-射线光电子光谱法测量所述非石墨类碳载体表面上碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1; 或

(iii) 使所述含贵金属的催化剂的表面暴露于还原环境, 其中所述贵金属沉积之前, 通过 X-射线光电子光谱法测量所述非石墨类碳载体表面上碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1; 或

(iv) 使所述含贵金属的催化剂的表面暴露于还原环境以致通过 X-射线光电子光谱法测量所述包含脱氧表面的含贵金属的催化剂的脱氧表面上碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1; 或

(v) 使所述含贵金属的催化剂的表面暴露于还原环境以致所述包含脱氧表面的含贵金属的催化剂的干试样在氨气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时, 不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 所述包含脱氧表面的含贵金属的催化剂从所述脱氧表面解吸。

从所述含贵金属的催化剂表面除去含氧官能团之后,使所述含贵金属的催化剂与补充促进剂混合。其中所述补充促进剂与含贵金属的催化剂之质量比为至少约 1: 15 000。

本发明还涉及一种氧化催化剂体系。

涉及氧化催化剂体系的一实施方案中,所述氧化催化剂体系通过包括在甲酸或甲醛存在下使含贵金属的催化剂与补充促进剂混合的方法制备。其中所述含贵金属的催化剂包含贵金属和碳载体;所述补充促进剂与所述含贵金属的催化剂之质量比为至少约 1: 15 000。

涉及氧化催化剂体系的另一实施方案中,所述氧化催化剂体系是用碳载体制备。制备此催化剂体系时,使贵金属沉积在所述碳载体的表面上形成含贵金属的催化剂。然后从所述含贵金属的催化剂表面除去含氧官能团形成包含脱氧表面的含贵金属的催化剂。

除去含氧官能团包括:

(i) 在高于约 500℃ 的温度下加热所述含贵金属的催化剂表面; 或
(ii) 在至少约 400℃ 的温度下加热所述含贵金属的催化剂表面, 其中所述贵金属沉积之前, 所述非石墨类碳载体表面有这样量的碳原子和氧原子以致通过 X-射线光电子光谱法测量所述表面上碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1; 或

(iii) 使所述含贵金属的催化剂的表面暴露于还原环境, 其中所述贵金属沉积之前, 所述非石墨类碳载体表面有这样量的碳原子和氧原子以致通过 X-射线光电子光谱法测量所述表面上碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1; 或

(iv) 使所述含贵金属的催化剂的表面暴露于还原环境以致通过 X-射线光电子光谱法测量所述包含脱氧表面的含贵金属的催化剂的脱氧表面上碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1; 或

(v) 使所述含贵金属的催化剂的表面暴露于还原环境以致所述包含脱氧表面的含贵金属的催化剂的干试样在氨气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时, 不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 所述包含脱氧表面的含贵金属的催化剂从所述脱氧表面解吸。

从所述含贵金属的催化剂表面除去含氧官能团之后, 使所述含贵金属的催化剂与补充促进剂混合。其中所述补充促进剂与含贵金属的催化剂之质量比为至少约 1: 15 000。

本发明还涉及 N-(膦酰甲基)甘氨酸、N-(膦酰甲基)甘氨酸盐或 N-(膦酰甲基)甘氨酸酯的制备方法。所述方法包括在氧化催化剂存在下使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸、N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸盐或 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸酯氧化。所述氧化之前,此氧化催化剂:

A. 包括碳载体,有位于所述碳载体表面的贵金属;而且

可如下鉴别:所述催化剂的干试样在氨气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃加热至约 900℃然后在约 900℃保持约 30 分钟时,产生不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂;或

B. 包括碳载体,有位于所述碳载体表面的贵金属、碳和氧,通过 X-射线光电子光谱法测量所述表面上碳原子与氧原子之比为至少约 20:1;或

C. 包括碳载体,有 (a) 位于所述碳载体表面的贵金属;和 (b) 从表面向内测量厚度为约 50 埃的包含氧和碳的表面层,通过 X-射线光电子光谱法测量所述表面层内碳原子与氧原子之比为至少约 20:1;或

D. 通过以下方法形成,所述方法包括:使贵金属沉积在碳载体的表面上,然后在至少约 400℃的温度下加热所述表面;或

E. 通过以下方法形成,所述方法包括:使贵金属沉积在碳载体的表面上,然后使所述表面暴露于还原环境,其中所述贵金属沉积之前,所述碳载体表面有这样量的碳原子和氧原子以致通过 X-射线光电子光谱法测量所述表面上碳原子与氧原子之比为至少约 20:1;或

F. 包括碳载体,有位于所述碳载体表面的贵金属、促进剂、碳和氧;或

G. 包括碳载体,有: (a) 位于所述碳载体表面的贵金属和促进剂;和 (b) 从表面向内测量厚度为约 50 埃的包含氧和碳的表面层;所述催化剂可如下鉴别:所述催化剂在氨气氛中在约 500℃的温度下加热约 1 小时之后,且在所述催化剂在氨气氛中加热后接触氧化剂之前,通过 X-射线光电子光谱法测量所述表面层内碳原子与氧原子之比为至少约 20:1。

本发明的其它特征部分是显而易见的,部分在后面指出。

附图简述

图 1 示出可用于本发明的间歇反应实施方案之一例。

图 2 示出可按本发明用于使 N-（磷酰甲基）亚氨基二乙酸氧化制备 N-（磷酰甲基）甘氨酸产生的废水流中所含甲酸或甲醛氧化的实施方案之一例。

图 3 示出在 20 次反应试验中直接将氧化铋一次加入 PMIDA 氧化反应混合物中对甲酸副产物浓度分布的影响。其中所述反应混合物中催化剂浓度为 0.5%（重），所述催化剂含有 5%（重）铂和 0.5%（重）铁。

图 4 示出在 30 次反应试验中直接将氧化铋一次加入 PMIDA 氧化反应混合物中对甲酸副产物浓度分布的影响。其中所述反应混合物中催化剂浓度为 0.75%（重），所述催化剂含有 5%（重）铂和 1%（重）锡。

图 5 示出在 30 次反应试验中直接将氧化铋一次加入 PMIDA 氧化反应混合物中对甲醛副产物浓度分布的影响。其中所述反应混合物中催化剂浓度为 0.75%（重），所述催化剂含有 5%（重）铂和 1%（重）锡。

图 6 示出在 30 次反应试验中直接将氧化铋一次加入 PMIDA 氧化反应混合物中对 NMG 副产物浓度分布的影响。其中所述反应混合物中催化剂浓度为 0.75%（重），所述催化剂含有 5%（重）铂和 1%（重）锡。

图 7 示出使氧化铋与已在 133 次间歇 PMIDA 氧化反应中使用过的氧化催化剂混合对 PMIDA 氧化反应期间甲酸、甲醛和 NMG 生产的影响。其中所述催化剂包含担载在碳载体上的 5%（重）铂和 0.5%（重）铁。

图 8 示出使氧化铋与已在 30 次间歇 PMIDA 氧化反应中使用过的氧化催化剂混合对 PMIDA 氧化反应期间甲酸、甲醛和 NMG 生产的影响。其中所述催化剂包含担载在碳载体上的 5%（重）铂和 1%（重）锡。

图 9 示出在 107 次反应试验中使氧化铋与含 5%（重）铂和 1%（重）锡的催化剂一次混合对甲酸副产物浓度分布的影响。

图 10 示出在 107 次反应试验中使氧化铋与含 5%（重）铂和 1%（重）锡的催化剂一次混合对甲醛副产物浓度分布的影响。

图 11 示出在 107 次反应试验中使氧化铋与含 5%（重）铂和 1%（重）锡的催化剂一次混合对 NMG 副产物浓度分布的影响。

图 12 通过对比用铋作补充促进剂与用铋和碲作补充促进剂时 N-（磷

酰甲基)亚氨基二乙酸氧化速率示出两种补充促进剂的作用。

图 13 通过对比用铋作补充促进剂与用铋和碲作补充促进剂时从催化剂中沥滤出的铂量示出使用两种补充促进剂的作用。

图 14 通过对比用铋作补充促进剂时甲酸的氧化活性示出补充促进剂在氧化甲酸和甲醛含水液流中的作用。

图 15 通过对比用铋作补充促进剂时甲醛的氧化活性示出补充促进剂在氧化甲醛和甲醛含水液流中的作用。

图 16 通过对比用碲作补充促进剂时甲酸的氧化活性示出补充促进剂在氧化甲酸和甲醛含水液流中的作用。

图 17 通过对比用碲作补充促进剂时甲醛的氧化活性示出补充促进剂在氧化甲醛和甲醛含水液流中的作用。

优选实施方案详述

A. 氧化催化剂

本发明所用催化剂可用于催化液相(即在水溶液或有机溶剂中)氧化反应,特别是在酸性氧化环境中和在溶解贵金属的溶剂、反应物、中间体或产物存在下。所述催化剂在这些条件下表现出耐贵金属从催化剂表面沥滤的性质。

所述催化剂的贵金属组分起多种作用。例如,使贵金属沉积在仅由碳载体组成的催化剂表面趋于降低催化剂的失活率。例如,在由没有贵金属的活性碳载体组成的催化剂存在下用氧使 PMIDA 液相氧化裂解制备 N-(磷酰甲基)甘氨酸时,发现所述活性炭以每次循环高达 10% 或更高的比率失活。不受任何特定理论限制,相信所述活性炭的失活是因碳载体表面在所述反应条件下氧化所致。参见 Chou, US4 624 937。也参见 Chou, US4 696 772, 提供了关于因碳表面氧化使活性炭失活的不同论述。但在贵金属存在下,活性炭的失活率减小。相信所述贵金属可以比活性炭表面更快的速率与氧化剂反应,因而在可发生碳表面严重氧化之前优先从溶液中除去所述氧化剂。此外,与活性炭表面生成的需要高温处理使之还原的许多氧化物不同,在贵金属表面生成的氧化物通常很容易被反应混合物中存在或加入的还原剂(例如裂解的胺片段、甲醛、甲酸、 H_2 等)

还原,从而使所述贵金属表面恢复还原状态。这样,本发明催化剂有利地表现出明显更长的寿命,只要所述贵金属不通过沥滤损失或通过诸如溶解和再沉积或贵金属附聚等过程烧结(即不希望的厚层或大块形式)。

而且,取决于具体的氧化反应,在进行氧化时贵金属可能比碳更有效。例如,在 PMIDA 氧化裂解生成 N-(羧基甲基)甘氨酸方面,虽然碳催化剂可用于使 PMIDA 氧化成 N-(羧基甲基)甘氨酸,但它是主要使不想要的甲醛和甲酸副产物氧化成更优选副产物(二氧化碳和水)的贵金属组分。

碳载体表面的含氧官能团(例如羧酸、醚、醇、醛、内酯、酮、酯、氧化胺、和酰胺)在液相氧化反应期间趋于增加贵金属的沥滤而且潜在地增加贵金属的烧结,从而降低所述催化剂在 PMIDA 氧化反应期间氧化可氧化物物质特别是甲醛和甲酸的能力。本文中,如果含氧官能团与碳载体的原子键合并能与反应混合物内的组合物或沉积在碳载体上的金属原子化学或物理地相互作用,则称所述含氧官能团“位于碳载体的表面”。

在高温(例如 900℃)下在惰性气氛(例如氮或氩)中加热所述催化剂时,许多使贵金属的耐沥滤性和耐烧结性下降并使催化剂活性下降的含氧官能团从所述碳载体中以一氧化碳形式解吸。因此,测量在高温下从新催化剂(即尚未在液相氧化反应中使用过的催化剂)中解吸的 CO 量是可用于分析催化剂表面预测贵金属保持力和催化剂活性保持性的方法之一。测量 CO 解吸的方法之一是用热重分析法与在线质谱法(“TGA-MS”)。优选所述催化剂的新鲜干试样在氮气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃升至约 900℃然后在约 900℃保持约 30 分钟时,不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂从所述催化剂中解吸。更优选在所述条件下不多于 0.7mmol 一氧化碳/g 新催化剂解吸,甚至更优选不多于 0.5mmol 一氧化碳/g 新催化剂解吸,最优选不多于 0.3mmol 一氧化碳/g 新催化剂解吸。当催化剂的水分含量低于 1%(重)时,认为催化剂是“干燥的”。典型地,将催化剂在约 120℃下 N₂ 吹扫的约 25 in. Hg 的真空中放置约 16 小时使催化剂干燥。

测量新催化剂载体表面氧原子的数量是可用于分析所述催化剂预测

贵金属保持力和催化活性保持性的另一方法。例如用 X-射线光电子光谱法, 分析所述载体的约 50 埃厚的表面层。目前可用于 X-射线光电子光谱法的仪器精度通常在 $\pm 20\%$ 以内。典型地, 所述表面的碳原子与氧原子之比(通过目前可用于 X-射线光电子光谱法的仪器测量)为至少约 20: 1 (碳原子: 氧原子) 是适合的。但优选所述比率为至少约 30: 1, 更优选至少约 40: 1, 甚至更优选约 50: 1, 最优选至少约 60: 1。此外, 所述表面的氧原子与金属原子之比(也通过目前可用于 X-射线光电子光谱法的仪器测量)优选低于约 8: 1 (氧原子: 金属原子)。更优选所述比率小于 7: 1, 甚至更优选小于约 6: 1, 最优选小于约 5: 1。

一般地, 本发明所用碳载体为本领域公知。优选非石墨类活性碳载体。这些载体的特征在于对气体、蒸汽和胶态固体的吸附量高而且比表面积较高。适用的载体可以通过本领域已知方法例如木材、泥煤、褐煤、煤、坚果壳、骨头、植物或其它天然或合成含碳物质的干馏生产的碳、焦炭或木炭, 但优选被活化产生吸附能力。通常通过用水蒸汽或二氧化碳加热至高温(约 800 至约 900 $^{\circ}\text{C}$)实现活化, 形成多孔粒子结构, 并提高比表面积。某些情况下, 在干馏或活化之前加入吸湿物质如氯化锌和/或磷酸或硫酸钠以提高吸附量。优选所述碳载体的碳含量在约 10% (对于骨炭) 至约 98% (对于某些木炭) 的范围内, 对于由有机聚合物衍生的活性炭而言, 碳含量接近 100%。商购活性炭材料中的不含碳物质通常随诸如前体来源、处理和活化方法等因素改变。许多商购碳载体含有少量金属。最优选表面含氧官能团最少的碳载体。

所述碳载体的形式不限。本发明一实施方案中, 所述载体是整体载体。适用的整体载体可有各种各样的形状。例如此载体可以是筛网或蜂窝状。此载体也可以是例如反应器叶轮形式。

一特别优选的实施方案中, 所述载体是颗粒状的。由于特别优选粒状载体, 因此以下论述多数集中在使用粒状载体的实施方案上。但应认识到本发明不限于使用粒状载体。

适用的粒状载体可有各种各样的形状。例如此载体可以是微粒形式的。甚至更优选所述载体为粉末形式。这些粒状载体可以自由粒子形式

用于反应器系统，也可被束缚在反应器系统内的结构如筛网或叶轮上。

典型地，粒状载体包括宽粒度分布的粒子。对于粉末而言，优选至少约 95% 的粒子最大尺寸为约 2 至约 300 μm ，更优选至少约 98% 的粒子最大尺寸为约 2 至约 200 μm ，最优选约 99% 的粒子最大尺寸为约 2 至约 150 μm 而且约 95% 的粒子最大尺寸为约 3 至约 100 μm 。最大尺寸大于约 200 μm 的粒子趋于破碎成超细粒子（即最大尺寸小于 2 μm ），难以回收。

所述碳载体的比表面积用 N_2 通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法测量优选为约 10 至约 3 000 m^2/g （每克碳载体的表面积），更优选约 500 至约 2 100 m^2/g ，还更优选约 750 至约 2 100 m^2/g 。某些实施方案中，最优选的比表面积为约 750 至约 1 750 m^2/g 。

所述载体的孔体积可在宽范围内改变。用实施例 1 中所述测量方法，所述孔体积优选为约 0.1 至约 2.5 ml/g （每克催化剂的孔体积），更优选约 0.2 至约 2.0 ml/g ，最优选约 0.4 至约 1.7 ml/g 。包含孔体积大于约 2.5 ml/g 的载体的催化剂有易于破碎的倾向。另一方面，包含孔体积小于 0.1 ml/g 的载体的催化剂有表面积小因而活性低的倾向。

用于本发明的碳载体可由许多来源商购。以下列出一些可用于本发明的活性炭：Darco G-60 Spec 和 Darco X (ICI-America, Wilmington, DE)；Norit SG Extra、Norit EN4、Norit EXW、Norit A、Norit Ultra-C、Norit ACX、和 Norit 4 $\times$ 14 目 (Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL)；G1-9615、VG-8408、VG-8590、NB-9377、XZ、NW、和 JV (Barnebey-Cheney, Columbus, OH)；BL Pulv.、PWA Pulv.、Calgon C 450、和 PCB Fines (Pittsburgh Activated Carbon, Div. of Calgon Corporation, Pittsburgh, PA)；P-100 (No. Amer. Carbon, Inc., Columbus, OH)；Nuchar CN、Nuchar C-1000 N、Nuchar C-190A、Nuchar C-115A、和 Nuchar SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, Virginia)；Code 1551 (Baker and Adamson, Division of Allied Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL)；Grade 235、Grade 337、Grade 517、和 Grade 256 (Witco Chemical Corp., Activated Carbon Div., New York, NY)；及 Columbia SXAC (Union Carbide New York,

NY)。

本发明催化剂表面优选有一或多种贵金属。优选所述贵金属选自铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、铱(Ir)、银(Ag)、锇(Os)、和金(Au)。一般更优选铂和钯,最优选铂。由于铂是目前最优选的贵金属,因此以下论述主要涉及使用铂的实施方案。但应理解相同的论述一般也适用于其它贵金属及其组合。还应理解本文所用术语“贵金属”意指其元素态的贵金属以及其各种氧化态之任一的贵金属。

沉积在碳载体表面的贵金属的浓度可在宽范围内改变。优选在约0.5至约20%(重)($[\text{贵金属的质量} \div \text{催化剂的总质量}] \times 100\%$)的范围内,更优选约2.5至约10%(重),最优选约3至约7.5%(重)。如果在PMIDA氧化反应期间使用低于0.5%(重)的浓度,则趋于使更少的甲醛氧化,因而产生更大量的NMG,使N-(膦酰甲基)甘氨酸的产率下降。另一方面,浓度大于约20%(重)时,趋于形成贵金属层和块。因而单位贵金属总用量中表面贵金属原子更少。这趋于使催化剂活性下降,使昂贵的贵金属的使用不经济。

所述贵金属分散在碳载体表面优选使表面贵金属原子的浓度为约10至约400 $\mu\text{mol/g}$ (μmol 表面贵金属原子/g催化剂),更优选约10至约150 $\mu\text{mol/g}$,最优选约15至约100 $\mu\text{mol/g}$ 。这可通过例如用Micromeritics ASAP 2010C(Micromeritics, Norcross, GA)或Altamira AMI100(Zeton Altamira, Pittsburgh, PA)测量 H_2 或CO的化学吸附确定。

优选所述贵金属以金属粒子形式位于所述碳载体表面。优选所述碳载体表面的至少约90%(数量密度)的贵金属粒子最大尺寸为约0.5至约35nm,更优选其最大尺寸为约1至约20nm,最优选其最大尺寸为约1.5至约10nm。一特别优选的实施方案中,所述碳载体表面的至少约80%的贵金属粒子最大尺寸为约1至约15nm,更优选其最大尺寸为约1.5至约10nm,最优选其最大尺寸为约1.5至约7nm。如果所述贵金属粒子太小,则在有溶解所述贵金属的环境中(如使PMIDA氧化生成N-(膦酰甲基)甘氨酸时)使用所述催化剂时沥滤量趋于增加。另一方面,粒度增加时,

单位贵金属总用量中表面贵金属原子趋于更少。如前面所述，这趋于使催化剂的活性下降，使昂贵的贵金属的使用不经济。

除所述贵金属之外，至少一种促进剂也可位于所述碳载体表面。本文所述“促进剂”是有提高催化剂选择性、活性和/或稳定性倾向的金属。促进剂还可减少贵金属的沥滤。虽然所述促进剂通常在促进剂沉积步骤中沉积在碳载体表面上，但所述碳载体本身也可天然地含有促进剂。在所述碳载体表面最终还原（见后面的（B）（4）部分）之前沉积在或天然存在于催化剂表面的促进剂本文中称为“催化剂表面促进剂”。

例如，所述催化剂表面促进剂可以是所述碳载体表面的其它贵金属。例如，取决于应用，钨和钼可在包含沉积在碳载体表面的铂的催化剂上起催化剂表面促进剂的作用。所述催化剂表面促进剂也可以是例如选自锡（Sn）、镉（Cd）、镁（Mg）、锰（Mn）、镍（Ni）、铝（Al）、钴（Co）、铋（Bi）、铅（Pb）、钛（Ti）、锑（Sb）、硒（Se）、铁（Fe）、铼（Re）、锌（Zn）、铈（Ce）、锆（Zr）、碲（Te）、和锗（Ge）的金属。优选所述催化剂表面促进剂选自铋、铁、锡、钛和碲。一特别优选的实施方案中，所述催化剂表面促进剂是锡。另一特别优选的实施方案中，所述催化剂表面促进剂是铁。另一优选实施方案中，所述催化剂表面促进剂是钛。再一特别优选的实施方案中，所述催化剂表面包含铁和锡。使用铁、锡或两者一般（1）对于在数次循环中使用的催化剂而言减少贵金属的沥滤，和（2）所述催化剂用于使 PMIDA 氧化时趋于提高和/或保持催化剂的活性。包含铁的催化剂一般是最优选的，因为它们趋于对甲醛和甲酸的氧化有最大活性和稳定。

一优选实施方案中，所述催化剂表面促进剂比所述贵金属更易氧化（在催化剂表面促进剂也是贵金属的情况下，所述催化剂表面促进剂贵金属优选比非促进剂贵金属更易氧化）。如果促进剂有比所述贵金属更低的第一电离电位，则促进剂“更易氧化”。元素的第一电离电位为本领域公知，例如在 CRC Handbook of Chemistry and Physics（CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida）中。

碳载体表面的催化剂表面促进剂量（无论是否与碳表面本身、金属、

或其组合缔合)可在宽范围内改变,例如与所用贵金属和催化剂表面促进剂有关。典型地,催化剂表面促进剂的重量百分率为至少约 0.05%([催化剂表面促进剂的质量÷催化剂的总质量]×100%)。所述催化剂表面促进剂的重量百分率优选为约 0.05 至约 10%,更优选约 0.1 至约 10%,还更优选约 0.1 至约 2%,最优选约 0.2 至约 1.5%。所述催化剂表面促进剂为锡时,所述重量百分率最优选为约 0.5 至约 1.5%。催化剂表面促进剂的重量百分率低于 0.05%一般不能在延长的时间周期内促进催化剂的活性。另一方面,重量百分率大于约 10%趋于降低所述催化剂的活性。

贵金属与催化剂表面促进剂之摩尔比(在催化剂表面促进剂也是贵金属的情况下,非促进剂贵金属与催化剂表面促进剂贵金属之摩尔比)也可在宽范围内改变,例如与所用贵金属和催化剂表面促进剂有关。优选此比值为约 1000:1 至约 0.01:1;更优选约 150:1 至约 0.05:1;还更优选约 50:1 至 0.05:1;最优选约 10:1 至约 0.05:1。例如包含铂和铁的催化剂优选有约 3:1 的铂与铁之摩尔比。

本发明一特别优选的实施方案中,所述贵金属(例如 Pt)与至少一种催化剂表面促进剂(例如 Sn、Fe 或二者)熔合形成金属合金粒子(在催化剂表面促进剂也是贵金属的情况下,所述非促进剂贵金属优选与所述催化剂表面促进剂贵金属熔合)。包含与至少一种催化剂表面促进剂熔合的贵金属的催化剂趋于具有前面针对包含一般催化剂表面促进剂的催化剂所论述的所有优点。包含与至少一种催化剂表面促进剂熔合的贵金属的催化剂还趋于表现出更大的耐催化剂表面促进剂沥滤性和对甲醛和甲酸氧化的稳定性。例如见实施例 17。

术语“合金”包括含一种贵金属和至少一种催化剂表面促进剂的任何金属粒子,不管所述贵金属和催化剂表面促进剂原子在粒子内的排列方式如何(但一般优选在所述金属合金粒子表面有一部分贵金属原子)。所述合金可以是例如以下任一种:

1. 金属间化合物。金属间化合物是包含贵金属和促进剂的化合物(例如 Pt_3Sn)。

2. 置换合金。置换合金有单一连续相,不管所述贵金属和促进剂的

浓度如何。典型地，置换合金含有大小相似的贵金属和促进剂原子（例如铂和银；或铂和钯）。置换合金也称为“单相合金”。

3. 多相合金。多相合金是含有至少两个离散相的合金。此合金可含有例如在一相中的 Pt_3Sn 和溶于另一相的铂中的锡。

4. 离析合金。离析合金是粒子的化学计量随着距金属粒子表面的距离改变的金属粒子。

5. 间隙合金。间隙合金是其中贵金属和促进剂原子与非金属原子如硼、碳、硅、氮、磷等化合的金属粒子。

优选至少约 80%（数量密度）的金属合金粒子最大尺寸为约 0.5 至约 35nm，更优选其最大尺寸为约 1 至约 20nm，还更优选其最大尺寸为约 1 至约 15nm，最优选其最大尺寸为约 1.5 至约 7nm。

所述金属合金粒子不必有均匀的组成；不同粒子的组成可不同，甚至在粒子内组成也不同。此外，所述催化剂可还包含仅由贵金属或仅由催化剂表面促进剂组成的粒子。不过，优选不同粒子和每个粒子内金属粒子的组成基本相同，从而使与催化剂表面促进剂紧密接触的贵金属原子数量最大化。还优选（但不是必要的）大多数贵金属与催化剂表面促进剂熔合，最优选基本上所有贵金属原子都与催化剂表面促进剂熔合。还优选（但不是必要的）所述金属合金粒子在碳载体表面均匀分布。

不管催化剂表面促进剂是否与贵金属熔合，目前相信如果所述催化剂在氧化剂中暴露一段时间则所述催化剂表面促进剂趋于被氧化。例如，元素锡催化剂表面促进剂趋于氧化生成 Sn(II)O ，而 Sn(II)O 趋于氧化生成 Sn(IV)O_2 。例如，如果所述催化剂暴露于空气中多于约 1 小时，则可能发生此氧化。虽然尚未观察到此催化剂表面促进剂的氧化对贵金属沥滤、贵金属烧结、催化剂活性或催化剂稳定性有显著的不利影响，但它使分析碳载体表面的有害含氧官能团的浓度变得更难。例如，如前面所述，可通过测量（例如用 TGA-MS）在高温下惰性气氛中从催化剂中解吸的 CO 量确定有害含氧官能团（即使贵金属的耐沥滤和烧结性下降和使催化剂活性下降的含氧官能团）的浓度。但目前相信所述表面存在被氧化的催化剂表面促进剂时，来自所述被氧化的催化剂表面促进剂的氧原

子在高温下惰性气氛中趋于与所述载体的碳原子反应产生 CO，从而产生所述载体表面的有害含氧官能团比实际存在的更多的错觉。被氧化的催化剂表面促进剂的氧原子还可妨碍通过简单测量（例如通过 X-射线光电光谱法）催化剂表面的氧原子获得贵金属沥滤、贵金属烧结和催化剂活性的可靠预测。

因此，所述催化剂包含至少一种已暴露于氧化剂中从而已被氧化（例如所述催化剂已暴露于空气中多于约 1 小时）催化剂表面促进剂时，优选在试图测量碳载体表面有害含氧官能团的量之前先使所述催化剂表面促进剂基本还原（从而从催化剂表面除去所述被氧化的催化剂表面促进剂的氧原子）。此还原优选通过在主要由 H_2 组成的气氛中将所述催化剂加热至约 $500^{\circ}C$ 约 1 小时实现。表面有害含氧官能团的测量优选 (a) 在此还原之后和 (b) 在所述表面还原后暴露于氧化剂之前进行。最优选所述还原后立即进行测量。

碳载体表面金属粒子的优选浓度取决于例如金属粒子的尺寸、碳载体的比表面积、和催化剂上贵金属的浓度。目前相信一般地，金属粒子的优选浓度粗略地为约 3 至约 1 500 个粒子/ μm^2 （即金属粒子数/ μm^2 碳载体表面），特别是：(a) 至少约 80%（数量密度）的金属粒子最大尺寸为约 1.5 至约 7nm，(b) 所述碳载体的比表面积为约 750 至约 2100 m^2/g （ m^2 碳载体表面/ g 碳载体），和 (c) 碳载体表面贵金属浓度为约 1 至约 10%（重）（ $[\text{贵金属的质量} \div \text{催化剂的总质量}] \times 100\%$ ）。更优选的实施方案中，要求金属粒子浓度和贵金属浓度的范围更窄。该实施方案之一中，金属粒子浓度为约 15 至约 800 个粒子/ μm^2 ，碳载体表面贵金属浓度为约 2 至约 10%（重）。一更优选的实施方案中，金属粒子浓度为约 15 至约 600 个粒子/ μm^2 ，碳载体表面贵金属浓度为约 2 至约 7.5%（重）。最优选的实施方案中，金属粒子浓度为约 15 至约 400 个粒子/ μm^2 ，碳载体表面贵金属浓度为约 5%（重）。碳载体表面金属粒子浓度可用本领域已知方法测量。

B. 氧化催化剂的制备方法

1. 碳载体的脱氧

在贵金属沉积在碳载体表面上之前优选使碳载体表面脱氧。优选用高温脱氧处理使所述表面脱氧。此处理可以是一步或多步方案，任何情况下都导致所述碳载体表面的含氧官能团总体上化学还原。

在两步高温脱氧处理中，优选先用气相或液相氧化剂处理所述碳载体使较低氧化态的含氧官能团（例如酮、醛和醇）转化成较高氧化态的官能团（例如羧酸），这些官能团在高温下更易从催化剂表面裂开。代表性的液相氧化剂包括硝酸、 H_2O_2 、铬酸和次氯酸盐，优选包含约 10 至约 80g HNO_3 /100g 水溶液的浓硝酸。代表性的气态氧化剂包括分子氧、臭氧、二氧化氮、和硝酸蒸气。硝酸蒸气是优选的氧化剂。用液态氧化剂时，在约 60 至约 90℃ 范围内的温度是适合的，但用气态氧化剂时，使用约 50 至约 500℃ 甚至更高的温度通常是有利的。用氧化剂处理所述碳的时间可在约 5 分钟至约 10 小时的宽范围内改变。优选所述反应时间为约 30 分钟至约 6 小时。试验结果显示为实现要求的碳材料的氧化，第一处理步骤中碳载荷、温度、氧化剂浓度等没有严密的界限，可在宽范围内方便地控制。因经济原因，优选可能最高的碳载荷。

第二步中，在优选约 500 至约 1500℃ 范围内、更优选约 600 至约 1200℃ 的温度下在氮、氩、氦或其它非氧化环境（即基本上没有氧的环境）中使所述氧化的碳载体热解（即加热）从所述碳表面除去含氧官能团。在高于约 500℃ 的温度下，可使用包含少量氨（或在热解期间产生 NH_3 的任何其它化学实体）、水蒸汽或二氧化碳的环境，它们都有助于所述热解。但当所述碳载体的温度冷却至低于约 500℃ 的温度时，存在含氧气体如水蒸汽或二氧化碳可能导致重新形成表面氧化物，因而优选避免。因此，所述热解优选在非氧化气氛（例如氮、氩或氦）中进行。一实施方案中，所述非氧化气氛包含氨，与在其它气氛中热解相比，这趋于在更短的时间内产生活性更高的催化剂。所述热解可用例如回转炉、流化床反应器、或常用加热炉完成。

一般使所述碳载体热解约 5 分钟至约 60 小时，优选约 10 分钟至约 6 小时。优选较短的时间，因为所述碳长时间处于高温下趋于使催化剂活性下降。不受任何特定理论限制，目前相信在热解温度下长时间加热利

于形成石墨，因其通常有较低的表面积，是不优选的碳载体形式。如前面所述，典型地在较短的时间内用包含氨的气氛可产生活性更高的催化剂。

本发明一优选实施方案中，高温脱氧一步完成。此一步处理可由只进行上述两步高温脱氧处理的热解步骤组成。但更优选所述单步处理由在使包含 N_2 、 NH_3 （或在热解期间将产生 NH_3 的任何其它化学实体）、和水蒸气的气流通过所述碳的同时如前面所述使所述碳载体热解组成。虽然不是本发明的关键特征，但所述气流的流速优选足够快以使新气体反应物和碳表面之间适当接触，而且足够慢以防止过量的碳失重和物料浪费。可用非反应性气体作稀释剂防止碳严重失重。

2. 贵金属的沉积

用于使贵金属沉积在碳载体表面的方法一般为本领域已知，包括液相法如反应沉积技术（例如通过贵金属化合物的还原沉积和通过贵金属化合物的水解沉积）、离子交换技术、过量溶液浸渍、和初湿浸渍；气相法如物理沉积和化学沉积；沉淀；电化学沉积；和无电沉积。参见 Cameron, D. S., Cooper, S. J., Dodgson, I. L., Harrison, B., and Jenkins, J. W., "Carbons as Supports for Precious Metal Catalysts," *Catalysis Today*, 7, 113-137 (1990)。包含担载在碳载体表面的贵金属的催化剂也可商购，例如 Aldrich Catalog No. 20,593-1, 5%铂/活性炭 (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI)；Aldrich Catalog No. 20,568-0, 5%钯/活性炭。

优选通过反应沉积技术使贵金属沉积，包括使碳载体与包含所述贵金属的盐的溶液接触，然后使所述盐水解。适合的相对较便宜的铂盐的例子是六氯铂酸 (H_2PtCl_6)。用此盐通过水解沉积使铂沉积在碳载体上在实施例 3 中举例说明。

本发明一实施方案中，用包含其较低氧化态之一的贵金属的盐的溶液使所述贵金属沉积在碳载体表面。例如，代替使用 Pt(IV) 的盐（例如 H_2PtCl_6 ），使用 Pt(II) 的盐。另一实施方案中，使用元素态的铂（例如胶态铂）。使用这些更还原的金属前体导致碳载体的氧化更少，因而当

贵金属沉积至所述表面时载体表面形成更少的含氧官能团。Pt(II)盐的一例是 K_2PtCl_4 。另一种可能适用的 Pt(II) 盐是二亚硝酸二胺合铂(II)。实施例 11 显示用此盐沉积贵金属产生比用 H_2PtCl_6 作金属前体制备的催化剂更耐沥滤的催化剂。不受任何特定理论限制,相信这是因为二亚硝酸二胺合铂(II)在还原过程中就地产生氨,进一步促进碳载体表面含氧官能团的去除。但此益处应权衡使用二亚硝酸二胺合铂(II)所伴随的可能爆炸的危险。

3. 催化剂表面促进剂的沉积

可在所述贵金属沉积至碳载体表面之前、同时或之后使催化剂表面促进剂沉积至所述碳载体表面。用于使促进剂沉积至碳载体表面的方法一般为本领域已知,包括上述用于沉积贵金属的相同方法。一实施方案中,用包含促进剂的盐溶液沉积所述催化剂表面促进剂。可用于沉积铋的适合盐是 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 可用于沉积铁的适合盐是 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 可用于沉积锡的适合盐是 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 。应认识到可使多于一种催化剂表面促进剂沉积至所述碳载体表面。实施例 13、14、15 和 17 说明用包含一种促进剂的盐溶液使促进剂沉积至碳表面。实施例 18 说明用包含促进剂的盐溶液使多于一种促进剂(即铁和锡)沉积至碳表面。

如前面所述,包含与至少一种催化剂表面促进剂熔合的贵金属的催化剂是特别优选的。本领域已知多种可能的制备技术可用于在载体表面形成多金属合金。参见例如 V. Ponc & G.C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys*, "Studies in Surface Science and Catalysis," Vol. 95 (B. Delmon. & J.T. Yates, advisory eds., Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands)。

所述更优选实施方案之一,用反应沉积形成包含与催化剂表面促进剂熔合的贵金属的金属粒子。反应沉积可包括例如还原沉积,其中使碳载体表面与溶液接触,所述溶液包含:(a)还原剂;和(b)(i)包含所述贵金属的化合物和包含所述促进剂的化合物,或(ii)包含所述贵金属和所述促进剂的化合物。可使用各种各样的还原剂,如硼氢化钠、甲醛、甲酸、甲酸钠、盐酸胍、羟胺、和次亚磷酸。包含贵金属和/或促进剂的化

合物包括例如：

1. 卤化物。这些包括例如 H_2PtCl_6 、 K_2PtCl_4 、 $\text{Pt}_2\text{Br}_6^{2-}$ 、 K_2PdCl_4 、 AuCl_4^{1-} 、 RuCl_3 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2RuCl_6 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{SnCl}_3)^{1-}$ 、 SnCl_4 、 ReCl_6 、 FeCl_2 、和 TiCl_4 。

2. 氧化物和氯氧化物。这些包括例如 RuO_4^{2-} 和 M_2SnO_4 。

3. 硝酸盐化合物。这些包括例如 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。

4. 胺配合物。这些包括例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ 、 $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ 、和 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。

5. 膦配合物。这些包括例如 $\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}_2$ ； $\text{IrClCO}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ； $\text{PtClH}(\text{PR}_3)_2$ ，其中每个 R 独立地为烃基，如甲基、乙基、丙基、苯基等。

6. 有机金属配合物。这些包括例如 $\text{Pt}_2(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}_4$ ； $\text{Pd}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$ ； $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ； $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ； $\text{K}[\text{Sn}(\text{HCOO})_3]$ ； $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ； $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ； $\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}$ ； $\text{Sn}_3(\text{CH}_3)_4$ ；和 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ，其中每个 R 独立地为烃基，如甲基、乙基、丙基、苯基等。

7. 贵金属/促进剂配合物。这些包括例如 $\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_3$ 和 $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ 。

一特别优选的实施方案中，用水解反应沉积与催化剂表面促进剂熔合的贵金属。在此情况下，形成含所述贵金属和促进剂的配体，然后水解形成位于碳载体表面的充分混合的金属氧化物和金属氢氧化物簇。所述配体可通过例如所述载体表面与溶液接触形成，所述溶液包含 (a) 含有所述贵金属的化合物和含有所述促进剂的化合物或 (b) 含有所述贵金属和所述促进剂的化合物。适用的包含贵金属和/或促进剂的化合物在上面关于还原沉积中列出。所述配体的水解可通过例如加热（例如在至少约 60 °C 的温度下）所述混合物实现。实施例 17 进一步说明用水解反应沉积与催化剂表面促进剂（即铁）熔合的贵金属（即铂）。

除上述反应沉积技术之外，还有许多其它技术可用于形成所述合金。包括例如：

1. 通过浸渍、从溶液中吸附和/或离子交换将金属化合物（可以是简

单或复杂的，可以是共价或离子的）加至载体表面形成所述合金。

2. 通过包含所述贵金属和促进剂的金属蒸汽在所述表面上真空共沉积形成所述合金。

3. 通过例如电解或无电镀膜使一或多种金属沉积至预先沉积的元素周期表第 8、9 或 10 族金属（即 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、和 Pt）之上形成所述合金。

4. 如下形成所述合金：(a) 使包含零价态金属的金属配合物（例如所述贵金属和所述促进剂的羰基、 π -烯丙基、或环戊二烯基配合物）沉积至所述碳载体表面；和 (b) 通过例如加热或还原除去所述配体在表面形成所述合金粒子。

5. 通过包含金属化合物（例如金属氯化物或烷基金属化合物）的溶液与预先沉积的包含元素周期表第 8、9 或 10 族金属的金属氢化物接触形成所述合金。

6. 通过同时或相继地使包含所述贵金属和促进剂的金属配合物（预先形成的或就地形成的）在碳载体表面共沉积形成所述合金。

7. 通过预先形成合金粒子如胶体或气溶胶，然后使所述预制合金粒子沉积在碳载体表面形成所述合金。例如，可容易地通过 H_2PtCl_6 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的稀溶液与柠檬酸钠溶液一起煮沸形成含铂和铁的胶态粒子。可用保护剂（例如碳水化合物、聚合物、亲油性季氮盐）有效地控制金属合金粒子生长。因而，此技术通常适用于形成分布窄的合金粒度。

应认识到上述用于形成合金的技术只是举例说明，并非穷举。用本说明书的教导和本领域的公知常识，本领域普通技术人员可按常规确定本领域已知的多种合金制备技术中哪种适用于特定用途。

不管用如种技术形成所述合金，所述金属已沉积在所述碳载体表面上之后，通常优选例如低于一大气压的非氧化环境（优选 N_2 、稀有气体或两者）使所述载体干燥。随后要通过加热所述表面使载体表面还原时特别优选采用干燥步骤，所述加热要在非氧化环境中进行时甚至更优选。优选使所述载体干燥至所述载体的含湿量降至低于约 5%（重）。

应认识到在所述贵金属和催化剂表面促进剂沉积后使所述碳载体表

面还原典型地使贵金属与催化剂表面促进剂熔合的程度增加。此还原通常还趋于增加落入所述优选粒度范围内的粒子数量。

4. 碳载体表面的还原

已用贵金属（和催化剂表面促进剂，如果有的话）浸渍所述碳载体之后，优选使所述催化剂表面还原。例如可通过在至少约 400℃ 的温度下加热催化剂表面使所述表面适当还原。特别优选在非氧化环境（例如氮、氩或氦）中进行此加热。也更优选所述温度高于约 500℃。还更优选所述温度为约 550 至约 1200℃，最优选约 550 至约 900℃。温度低于 400℃ 趋于不能满意地从所述碳载体表面除去含氧官能团。另一方面，温度高于 1200℃ 趋于降低催化剂的活性。如果贵金属沉积至表面之前所述碳载体表面的碳原子与氧原子之比为至少约 20:1，则优选使用约 400 至约 500℃ 的温度。

一特别优选的实施方案中，通过包括使所述表面暴露于还原环境的方法使催化剂表面还原。例如，在所述加热之前，所述催化剂试样可用液相还原剂如甲醛或甲酸预处理。甚至更优选在气相还原剂存在下进行所述加热（在气相还原剂存在下加热所述催化剂的方法有时称为“高温气相还原”）。所述加热过程中可使用各种气相还原剂，包括但不限于 H_2 、氮、和一氧化碳。氢气是最优选的。因为氢气的分子量小可更好地渗入碳载体的最深孔内。优选所述气体的剩余部分主要由非氧化气体如氮、氩或氦组成。所述气体可以任何限定浓度的 H_2 ，但由于使所述载体表面还原所需时间， H_2 浓度低于约 1.0% 是不利的。优选所述气体包含约 5 至约 50%（体积） H_2 ，最优选约 5 至约 25%（体积） H_2 。

加热所述催化剂表面的优选时间量取决于还原剂至催化剂表面的传质速率。还原剂为包含约 10 至约 20%（体积） H_2 的非氧化气时，所述表面优选在约 550 至约 900℃ 的温度下在约 1 至约 5000 hr^{-1} 的空速下加热约 15 分钟至约 24 小时。更优选所述空速为约 10 至约 2500 hr^{-1} ，甚至更优选约 50 至约 750 hr^{-1} 。在最优选的实施方案中，所述热处理在上述优选温度和空速下进行约 1 至约 10 小时。在低于约 1 hr^{-1} 的空速下加热所述表面是不利的，因为不能充分地破坏所述碳载体表面的含氧官能团。

另一方面，在高于约 5000hr^{-1} 的空速下加热所述表面不经济。

为获得足够的贵金属分散和保持力，所述碳载体表面预先存在含氧官能团是不必要的，甚至不希望。不受任何特定理论限制，相信此加热步骤通过除去碳载体表面的含氧官能团（包括使所述贵金属沉积至表面上所形成的那些）增强所述催化剂上的铂-碳相互作用。相信这些含氧官能团对于所述贵金属而言是不稳定的固着位，因为它们趋于干扰所述贵金属和所述碳载体之间潜在的较强 π -相互作用。单独地加热将分解从而除去所述碳载体表面的许多含氧官能团。但通过在还原剂（例如 H_2 ）存在下加热所述表面，能除去更多的含氧官能团。

如果所述贵金属沉积至载体表面上之前所述碳载体表面的碳原子与氧原子之比小于约 20:1，则优选在高于约 500°C 的温度下用上述高温气相还原处理使所述表面还原，但除高温气相还原之外可任选地用其它还原环境处理所述表面。另一方面，如果所述贵金属沉积至载体表面上之前所述碳载体表面有至少约 20:1 的碳原子与氧原子之比，则可用各种可选的还原环境代替高温气相还原。

可通过用胺如尿素、含铵离子的溶液（例如甲酸铵或草酸铵）、或氨气处理使所述催化剂表面还原（至少部分还原），最优选氨气或含铵离子的溶液。优选除其它还原处理之外还采用此胺处理，最优选在高温气相还原之前采用。一实施方案中，通过用含铵离子的贵金属前体溶液处理所述表面，使所述贵金属沉积至所述表面上。或者在贵金属沉积至载体表面上之后，用含铵离子的溶液洗涤所述载体或与含氨气体接触。最优选在所述贵金属沉积之后用稀氨水洗涤所述催化剂表面。在此情况下，将所述催化剂加入纯水中搅拌几小时使催化剂表面润湿。然后在继续搅拌所述催化剂浆液的情况下，向所述催化剂浆液中加入足量的含铵离子的溶液使 pH 大于约 7，更优选约 8 至约 12，最优 9.5 至约 11.0。由于温度和压力无关紧要，所以此步骤优选在室温和常压下进行。实施例 10 进一步说明此还原处理。

也可用硼氢化钠（ NaBH_4 ）使催化剂表面还原。与所述胺处理一样，除其它还原处理之外还优选采用此处理，最优选在高温气相还原之前采

用。优选在所述贵金属沉积至载体表面上之后,将所述载体在 NaOH 存在下在约 8 至约 14 的 pH 下用 NaBH_4 溶液洗涤约 15 至约 180 分钟。 NaBH_4 的用量优选足以使所有贵金属还原。由于温度和压力无关紧要,此步骤优选在室温和常压下进行。实施例 12 进一步说明此还原处理。

应认识到上述可用于还原催化剂表面的任何处理也可用于在贵金属沉积至表面上之前使碳载体表面脱氧。

C. 氧化催化剂的用途

上述催化剂可用于液相氧化反应。此类反应的例子包括使醇和多元醇氧化成醛、酮和酸(例如使 2-丙醇氧化成丙酮,和使甘油氧化成甘油醛、二羟基丙酮或甘油酸);使醛氧化成酸(例如使甲醛氧化成甲酸、和使糠醛氧化成 2-呋喃甲酸);使叔胺氧化成仲胺(例如使氨三乙酸(“NTA”)氧化成亚氨基二乙酸(“IDA”));使仲胺氧化成伯胺(例如使 IDA 氧化成甘氨酸);和使各种酸(例如甲酸或乙酸)氧化成二氧化碳和水。

上述催化剂特别适用于在 pH 低于 7、特别是 pH 低于 3 下的液相氧化反应。还特别适用于存在溶解贵金属的溶剂、反应物、中间体或产物的情况。此类反应之一是在 pH 在约 1 至约 2 范围内的环境中使 PMIDA、PMIDA 的盐、或 PMIDA 的酯氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸、N-(膦酰甲基)甘氨酸盐、或 N-(膦酰甲基)甘氨酸酯。以下描述将详细地公开上述催化剂使 PMIDA、PMIDA 的盐、或 PMIDA 的酯氧化裂解形成 N-(膦酰甲基)甘氨酸、N-(膦酰甲基)甘氨酸盐、或 N-(膦酰甲基)甘氨酸酯的应用。但应认识到以下所公开的原理普遍地适用于其它液相氧化反应,特别是在 pH 低于 7 下的那些和涉及溶解贵金属的溶剂、反应物、中间体或产物的那些。

为开始所述 PMIDA 氧化反应,优选将所述 PMIDA 基质(即 PMIDA、PMIDA 的盐或 PMIDA 的酯)、催化剂和溶剂在氧存在下加载至反应器中。所述溶剂最优选为水,但其它溶剂(例如冰乙酸)也适用。

所述反应可在各种间歇、半间歇、和连续式反应器系统中进行。反应器的构型不限。适用的传统反应器构型包括例如搅拌釜反应器、固定床反应器、滴流床反应器、流化床反应器、气泡流(bubble flow)反应器、

活塞流反应器、和并流反应器，通常最优选搅拌釜反应器。

图1示出可用于本发明的间歇反应实施方案之一例。在此特定实施方案中，所述氧化基质（例如PMIDA、PMIDA的盐、和/或PMIDA的酯）与溶剂（最优选水）和氧气（例如纯氧或空气）一起引入搅拌釜反应器3中。催化剂保留在催化剂储槽1（也称为“催化剂循环槽”），然后移至搅拌釜反应器3中催化所述氧化反应。基本上所有氧化基质都已被所述氧化反应消耗之后，将反应混合物4转移至过滤储槽5中，然后移至过滤器7使基本上所有催化剂与基本上所有反应产物分离形成催化剂流9（包含所述催化剂和余量的反应产物）和包含基本上所有反应产物的产物流8。催化剂流9引入催化剂储槽1，而反应产物流8送去进一步处理用于商业应用。但应认识到一部分产物流8也可例如循环回搅拌釜反应器3以提供甲醛和/或甲酸在后续间歇氧化反应过程中起牺牲还原剂的作用，如后面所述。例如，可使所述反应产物流8通过蒸发器（未示出），使基本上所有N-（磷酰甲基）甘氨酸产物沉淀，形成含蒸发的甲醛、甲酸和水的分离物流（未示出），循环（全部或部分地）回搅拌釜反应器3。由于水也被循环，此循环方案有节省水和减少废物体积的附加益处。

所述氧化反应在连续反应器系统中进行时，在反应区的停留时间可根据所采用的特定催化剂和条件宽范围地改变。典型地，所述停留时间可在约3至约120分钟的范围内。优选所述停留时间为约5至约90分钟，更优选约5至约60分钟。所述氧化反应在间歇反应器中进行时，反应时间典型地在约15至约120分钟的范围内改变。优选所述反应时间为约20至约90分钟，更优选约30至约60分钟。

广义上，所述氧化反应可在宽温度范围内在低于一大气压至超计大气压范围内的压力下按本发明实施。使用温和的条件（例如室温和常压）有明显的商业利益，因为可使用不贵的设备。但在较高温度和超计大气压下操作，虽然工厂成本（设备和运行成本）增加，但趋于改善液相和气相（例如所述氧源）之间的相转移，提高所述PMIDA氧化反应速率。

优选所述PMIDA反应在约20至约180℃、更优选约50至约140℃、最优选约80至约110℃的温度下进行。在高于约180℃的温度下，所述

原料趋于缓慢分解。

所述 PMIDA 氧化过程中所用压力一般取决于所用温度。优选所述压力足以防止反应混合物沸腾。如果用含氧气体作氧源，所述压力还优选足以使所述氧以足够的速率溶入反应混合物以致不因氧供应不足限制 PMIDA 氧化。所述压力优选至少等于常压。更优选所述压力为约 30 至约 500psig (约 206 至约 3447kPa)，最优选约 30 至约 130psig (约 206 至约 896kPa)。

所述催化剂的浓度优选为约 0.1 至约 10% (重) ($[\text{催化剂的质量} \div \text{总反应质量}] \times 100\%$)。更优选所述催化剂浓度为约 0.2 至约 5% (重)，甚至更优选约 0.3 至约 1.5% (重)，还更优选约 0.5 至约 1.0% (重)，最优选约 0.75% (重)。浓度高于约 10% (重) 难以过滤。另一方面，浓度低于约 0.1% (重) 趋于产生不能接受的低反应速率。

所述进料流中 PMIDA 基质的浓度无关紧要。优选使用 PMIDA 基质在水中的饱和溶液，但为易于操作，所述方法也可在更低或更高的 PMIDA 基质浓度下操作。如果所述催化剂以细分散形式存在于反应混合物中，则优选使用这样的反应物浓度以致所有反应物和 N-(膦酰甲基)甘氨酸产物都保留在溶液中从而可回收所述催化剂用于再利用，例如通过过滤。另一方面，较高的浓度趋于提高反应器的生产量。或者，如果所述催化剂作为固定相存在，反应介质和氧源通过其流动，则使用较高反应物浓度可能使一部分 N-(膦酰甲基)甘氨酸产物沉淀。

应认识到相对于许多常用工业方法，本发明在减少副产物生成的同时可用更高的温度和 PMIDA 基质浓度制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸。在使用仅碳催化剂的常用工业方法中，减少通过 N-(膦酰甲基)甘氨酸与甲醛副产物反应生成的 NMG 副产物的生成是有经济效益的。对于那些方法和催化剂而言，使用约 60 至约 90℃ 的温度和低于约 9.0% (重) 的 PMIDA 基质浓度 ($[\text{PMIDA 基质的质量} \div \text{总反应质量}] \times 100\%$) 获得经济有效的产率并减少废物的产生量。在此温度下，N-(膦酰甲基)甘氨酸的最大溶解度典型地低于约 6.5%。但用本发明氧化催化剂和反应方法，所述催化剂的贵金属损失和催化剂失活减少并更有效地使甲醛氧化，从而在有

PMIDA 溶液和所述 PMIDA 基质的浆液的情况下允许反应温度高达 180℃ 或更高。使用更高的温度和反应器浓度可提高反应器的生产量，减少离析所述固体 N-(磷酰甲基)甘氨酸之前必须除去的水量，使 N-(磷酰甲基)甘氨酸的生产成本降低。因此，本发明提供优于许多常用工业方法的经济效益。

通常，可使用高达约 50% (重) 的 PMIDA 基质浓度 ($[\text{PMIDA 基质的质量} \div \text{总反应质量}] \times 100\%$) (特别是在约 20 至约 180℃ 的反应温度下)。优选使用高达约 25% (重) 的 PMIDA 基质浓度 (特别是在约 60 至约 150℃ 的反应温度下)。更优选使用约 12 至约 18% (重) 的 PMIDA 基质浓度 (特别是在约 100 至约 130℃ 的反应温度下)。12% (重) 以下的 PMIDA 基质浓度可以使用，但是不经济，因为每次反应器循环中产生较少的 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品，而且必须除去较多的水，生产单位 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品所用能量较多。较低的温度 (即温度低于 100℃) 通常趋于更不利，因为在此温度下 PMIDA 基质和 N-(磷酰甲基)甘氨酸产物的溶解度都减小。

用于所述 PMIDA 氧化反应的氧源可以是任何含氧气体或包含溶解氧的液体。优选所述氧源是含氧气体。本文所用“含氧气体”是任何包含分子氧的气态混合物，可任选地包含一或多种在所述反应条件下不与所述氧或所述反应物或产物反应的稀释剂。此类气体的例子是空气、纯分子氧、或用氮、氩、氦或其它非氧化气体稀释的分子氧。因经济原因，所述氧源最优选为空气或纯分子氧。

所述氧可通过任何常规手段引入反应介质中使所述反应混合物中溶解氧浓度保持在要求水平。如果使用含氧气体，则优选以这样的方式引入反应介质使所述气体与反应溶液的接触最大化。例如可通过扩散器如多孔玻璃料使气体分散或通过搅拌、摇动、或本领域技术人员已知的其它方法获得此接触。

氧的加料速度优选使 PMIDA 氧化反应速率不受氧供应限制。但如果溶解氧浓度太高，催化剂表面趋于被不利地氧化，这又趋于导致沥滤更多，使甲醛活性下降 (这又导致产生更多的 NMG)。

一般地, 优选使用这样的氧加料速度以致至少约 40% 的氧被利用。更优选所述氧加料速度使至少约 60% 的氧被利用。甚至更优选所述氧加料速度使至少约 80% 的氧被利用。最优选所述加料速度使至少约 90% 的氧被利用。本文所述被利用氧的百分率等于: $(\text{总耗氧速率} \div \text{氧加料速度}) \times 100\%$ 。术语“总耗氧速率”意指以下耗氧速率之和: (i) 所述 PMIDA 基质氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸产物和甲醛的氧化反应的耗氧速率 (“ R_i ”), (ii) 甲醛氧化成甲酸的氧化反应的耗氧速率 (“ R_{ii} ”), 和 (iii) 甲酸氧化成二氧化碳和水的氧化反应的耗氧速率 (“ R_{iii} ”)。

本发明一实施方案中, 将氧供入上述反应器中直至大部分 PMIDA 基质被氧化, 然后采用降低的氧加料速度 (例如用降低的氧源加料速度、或在优选不大于最初氧源的体积加料速度的体积加料速度下使用 O_2 浓度降低的氧源 (例如空气))。优选在约 75% PMIDA 基质已被消耗之后使用此降低的加料速度。更优选在约 80% PMIDA 基质已被消耗之后使用降低的加料速度。所述降低的氧加料速度优选保持约 2 至约 40 分钟、更优选约 5 至约 30 分钟、最优选约 5 至约 20 分钟。在以降低的速度供应氧的同时, 优选使温度保持在与空气吹扫之前进行所述反应的温度相同或更低的温度下。类似地, 使压力保持在与空气吹扫之前进行所述反应的压力相同或更低的压力下。在 PMIDA 反应接近结束时使用降低的氧加料速度趋于使反应溶液中存在的残余甲醛量减少, 不通过 N-(膦酰甲基)甘氨酸产品的氧化产生有害量的 AMPA。

本发明中如果牺牲还原剂保持或加入所述反应溶液中, 可观察到贵金属的损失减少。适用的还原剂包括甲醛、甲酸和乙醛。更优选使用甲酸、甲醛或其混合物 (例如, 通过可有利地来自所述过程的废物流)。如果向所述反应溶液中加入少量甲酸、甲醛或其混合物, 所述催化剂在进行 PMIDA 基质的氧化之前通常将优先进行甲酸或甲醛的氧化, 其次在所述 PMIDA 氧化过程中进行甲酸和甲醛的氧化的活性更高。优选加入约 0.01 至约 5.0% (重) ($[\text{甲酸、甲醛或其混合物的质量} \div \text{总反应质量}] \times 100\%$) 的牺牲还原剂, 更优选加入约 0.01 至约 3.0% (重) 的牺牲还原剂, 最优选加入约 0.01 至约 1.0% (重) 的牺牲还原剂。

一实施方案中，在 PMIDA 氧化之后，优选通过过滤分离所述催化剂。然后通过沉淀离析所述 N-（膦酰甲基）甘氨酸产品，例如使一部分水蒸发和冷却。在蒸发器中从所述 N-（膦酰甲基）甘氨酸产品混合物中回收未反应的甲醛和甲酸形成包含蒸发的甲醛和甲酸的塔顶汽流，使之冷凝并循环（全部或部分）回反应混合物中用于后续循环。在此情况下，所述循环物流也可用于在后续循环中溶解 PMIDA 基质。

典型地，所述产品混合物中 N-（膦酰甲基）甘氨酸的浓度可高达 40%（重）或更高。优选所述 N-（膦酰甲基）甘氨酸浓度为约 5 至约 40%，更优选约 8 至约 30%，还更优选约 9 至约 5%。所述产品混合物中甲醛的浓度典型地低于约 0.5%（重），更优选低于约 0.3%，还更优选低于约 0.15%。

应认识到本发明催化剂能在多数循环中再利用（即可用于催化多批基质），取决于其使用过程中表面被氧化的程度。甚至在所述催化剂已被重度氧化之后，也可通过再活化而再利用。为使有重度氧化表面的催化剂再活化，优选先洗涤所述表面除去有机物。然后优选以与前面所述贵金属沉积至载体表面之后使催化剂还原的相同方式使催化剂还原。

D. 补充促进剂的使用

许多传统方法中，要求催化剂含有促进剂时，通过例如前面所述促进剂沉积技术使促进剂预先沉积至催化剂表面（此沉积步骤通常由催化剂生产者完成）。但此促进剂沉积步骤趋于增加所述催化剂制备工艺的成本。为避免此附加成本，已发现可通过仅使促进剂（即“补充促进剂”）直接与碳担载的含贵金属的催化剂（特别是前面所述还原的催化剂）混合获得促进剂的益处（例如提高选择性、活性和/或催化剂稳定性）。例如，此混合可直接在发生被所述催化剂催化的氧化反应的反应混合物中进行。或者，例如，此混合可与所述氧化反应分开地发生，如在催化剂储槽中。

根据本发明，已发现某些金属和/或金属化合物在被碳担载的含贵金属的催化剂催化的氧化反应中起补充促进剂的作用。更特别地，已发现这些补充促进剂可有效地增强贵金属/碳催化剂催化诸如甲醛、甲酸、和

N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸等基质氧化的能力。已发现这些补充促进剂特别适用于N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至N-(膦酰甲基)甘氨酸(草甘膦)的氧化,在其中它们有效地增强对要求的至草甘膦的转化、副产物甲醛至甲酸的氧化、和副产物甲酸至二氧化碳的氧化的催化作用。已发现所述补充促进剂适用于在所述N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化反应区内使这些副产物就地氧化,也适用于通过蒸馏或蒸发由所述草甘膦反应物得到的甲醛和甲酸含水馏分的氧化。

取决于应用,所述补充促进剂可以是例如锡、镉、镁、锰、钕、镍、铜、铝、钴、铋、铅、钛、锑、硒、铁、铈、锌、铈、锆、碲、钠、钾、钒、镓、Ta、Nb、铷、铯、镧、和/或锆。通常更优选所述补充促进剂为铋、铅、锆、碲、钛、铜和/或镍。

一特别优选的实施方案中,所述补充促进剂为铋。根据本发明,已发现存在铋在增强碳担载的含贵金属的催化剂(特别是前面所述还原的催化剂)用于催化PMIDA基质(例如PMIDA或其盐)氧化成N-(膦酰甲基)甘氨酸产物(例如N-(膦酰甲基)甘氨酸或其盐)时的选择性方面特别有效。更具体地,已发现存在铋导致被催化氧化的甲酸副产物的量增加。某些情况下(特别是所述催化剂包含作为催化剂表面促进剂的锡时),还发现存在铋导致被催化氧化的甲醛副产物的量增加。这些副产物之一或之二的破坏增加又导致产生更少的NMG副产物(相信这是因为每生成一分子NMG副产物需要(a)两个甲醛分子或(b)一个甲酸分子和一个甲醛分子)。此外,还发现在某些情况下(特别是使用多于一种补充促进剂时),存在铋还可减少PMIDA基质氧化过程中从所述催化剂的碳载体中沥滤出的贵金属量。

本发明另一优选实施方案中,用碲作补充促进剂。与掺入铋作为补充促进剂的上述实施方案一样,根据本发明已发现存在碲也可有效地增强碳担载的含贵金属的催化剂(特别是前面所述还原的催化剂)用于催化PMIDA基质(例如PMIDA或其盐)氧化成N-(膦酰甲基)甘氨酸产物(例如N-(膦酰甲基)甘氨酸或其盐)时的选择性。更特别地,申请人还发现碲可提高所述催化剂在PMIDA氧化中的活性。此外,申请人还发现反

应介质中存在碲（特别是还存在铋时）还可在 PMIDA 基质氧化期间减少贵金属从所述催化剂的碳载体中沥滤。

一最优选的实施方案中，用两种补充的铋和碲作为补充促进剂。

所述补充促进剂与催化剂的混合优选在液体介质中进行。如前面所述，此混合可以例如直接在发生所述催化剂催化的氧化反应的反应介质中进行。但所述氧化反应在加压下进行，所述反应容器通常被密封，因而通常更优选与所述反应容器分开地混合所述催化剂与补充促进剂，如在催化剂储槽或循环槽中。

典型地，所述补充促进剂以含有所述补充促进剂的无机或有机化合物形式引入混合液中。所述含促进剂的化合物可溶于或不溶于所述液体，但最典型地至少部分可溶。与所述补充促进剂原子相连的官能团一般无关紧要（但优选是农业上可接受的官能团）。例如，典型地适合的化合物包括氧化物、氢氧化物、无机氢酸的盐、无机含氧酸的盐、脂族或芳族有机酸的盐、和酚盐。

例如，适用的含铋化合物包括无机或有机化合物，其中所述铋原子处于大于 0（例如 2、3、4 或 5）、最优选 3 的氧化态。适用的铋化合物的例子包括：

1. 氧化铋。包括例如 BiO 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、和 Bi_2O_5 等。

2. 氢氧化铋。包括例如 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 等。

3. 无机氢酸的铋盐。包括例如氯化铋（如 BiCl_3 ）、溴化铋（如 BiBr_3 ）、碘化铋（如 BiI_3 ）、和碲化铋（如 Bi_2Te_3 ）等。卤化铋一般不优选，因为它们趋于腐蚀设备。

4. 无机含氧酸的铋盐。包括例如亚硫酸铋（如 $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）、硫酸铋（如 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、硫酸氧铋（如 $(\text{BiO})\text{HSO}_4$ ）、亚硝酸氧铋（如 $(\text{BiO})\text{NO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸铋（如 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，也称为“五水合硝酸铋”）、硝酸氧铋（如 $(\text{BiO})\text{NO}_3$ ，也称为“碱式硝酸铋”、“硝酸氧化铋”和“含氧硝酸铋”）、铋和镁的重硝酸盐（如 $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ）、亚磷酸铋（如 $\text{Bi}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、焦磷酸铋（如 $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ）、碳酸氧铋（如 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ，也称为“碱式碳酸铋”）、高氯酸铋（如 $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）、

锑酸铋(如 BiSbO_4)、砷酸铋(如 $\text{Bi}(\text{AsO}_4)_3$)、亚硒酸铋(如 $\text{Bi}_2(\text{SeO}_2)_3$)、和钛酸铋(如 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$)等。这些盐还包括由过渡金属衍生的含氧酸的铋盐,例如钒酸铋(如 BiVO_4)、铌酸铋(如 BiNbO_4)、钽酸铋(BiTaO_4)、铬酸铋($\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3$)、重铬酸氧铋(如 $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、铬酸氧铋(如 $\text{H}(\text{BiO})\text{CrO}_4$)、氧铋和钾的重铬酸盐(如 $\text{K}(\text{BiO})\text{CrO}_4$)、钼酸铋(如 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$)、铋和钠的重钼酸盐(如 $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$)、钨酸铋(如 $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$)、高锰酸铋(如 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{MnO}_4$)、和锆酸铋(如 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$)等。

5. 脂族或芳族有机酸的铋盐。包括例如乙酸铋(如 $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$)、丙酸氧铋(如 $(\text{BiO})\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$)、苯甲酸铋(如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$)、水杨酸氧铋(如 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$)、草酸铋(如 $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Bi}_2$)、酒石酸铋(如 $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乳酸铋(如 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5)\text{OBi} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、和柠檬酸铋(如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Bi}$)等。

6. 苯酚铋。包括例如没食子酸铋(如 $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{Bi}$)、和焦没食子酸铋($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{OBi})(\text{OH})$)等。

7. 各种其它有机和无机铋化合物。包括例如磷化铋(如 BiP)、砷化铋(Bi_3As_4)、铋酸钠(如 NaBiO_3)、铋-硫氰酸(如 $\text{H}_2(\text{Bi}(\text{BNS})_5) \cdot \text{H}_3(\text{Bi}(\text{CNS})_6)$)、铋-硫氰酸的钠盐、铋-硫氰酸的钾盐、三甲基铋(如 $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$)、三苯基铋(如 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)、氯氧化铋(如 BiOCl)、和碘氧化铋(如 BiOI)等。

一优选实施方案中,所述铋化合物是氧化铋、氢氧化铋、或无机含氧酸的铋盐。更优选所述铋化合物是硝酸铋(如 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、碳酸氧铋(如 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$)、或氧化铋(如 Bi_2O_3)。最优选氧化铋(III)(即 Bi_2O_3)。因为它不含有可能污染最终反应产物的抗衡离子。

适用的含碲化合物包括例如无机或有机化合物,其中所述碲原子处于大于0(例如2、3、4、5或6)、最优选4的氧化态。适用的铋化合物的例子包括:

1. 氧化碲。包括例如 TeO_2 、 Te_2O_3 、 Te_2O_5 、和 TeO_3 等。

2. 无机氢酸的碲盐。包括例如四氯化碲(如 TeCl_4)、四溴化碲(如 TeBr_4)、和四碘化碲(如 TeI_4)等。

3. 无机含氧酸的碲盐。包括例如亚碲酸(如 H_2TeO_3)、碲酸(如 H_2TeO_4 或 $\text{Te}(\text{OH})_6$)、和硝酸碲(如 $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{HNO}_3$)等。

4. 各种其它无机和有机碲化合物。包括例如二氯化二甲基碲、氧化铅碲、异丙醇碲、碲酸铵、和碲硫脲等。

一优选实施方案中,所述碲化合物是氧化碲或无机氢酸的碲盐。更优选所述碲化合物是二氧化碲(如 TeO_2)、四氯化碲(如 TeCl_4)、或碲酸(如 $\text{Te}(\text{OH})_6$) , 最优选四氯化碲。

加入反应区的补充促进剂的优选量取决于例如所述碳担载的含贵金属的催化剂的质量(即所述催化剂的碳载体、贵金属和任何其它组分的总质量); 总反应进料混合物的质量; 和氧化基质的浓度。

一般地,加载至反应器的补充促进剂的质量与所述碳担载的含贵金属的催化剂的质量之比优选为至少约 1: 15 000; 更优选至少约 1: 5 000; 甚至更优选至少约 1: 2500; 最优选至少约 1: 1000。虽然补充促进剂的质量与所述碳担载的含贵金属的催化剂的质量之比大于约 1: 750、约 1: 500、约 1: 300、甚至大于约 1: 50 或 1: 40 时也可在不损害所述氧化反应的情况下实施本发明,但发现上述较低的比例对于大多数应用是有效的,特别地在补充促进剂的消耗量减少的同时有效地用于本发明所述具体实施方案。

加载至反应器的补充促进剂与总反应质量之比优选为至少约 1: 1 000 000; 更优选至少约 1: 100 000; 甚至更优选至少约 1: 40 000; 最优选约 1: 40 000 至约 1: 15 000。虽然在不损害所述反应反应的情况下通常也可使用大于 1: 8 000 的比例,但一般优选所述比例小于 1: 8 000 (特别是铋为所述补充促进剂时)。

加载至反应器的补充促进剂的质量与所述氧化基质(如 PMIDA 或其盐)的质量之比优选为至少约 1: 100 000; 更优选 1: 10 000; 甚至更优选至少约 1: 4 000; 最优选约 1: 4 000 至约 1: 2 000。虽然在不损害所述氧化反应的情况下也可使用大于 1: 1 000 的比例,但一般优选所述比例小于 1: 1 000 (特别是铋为所述补充促进剂时)。

粒状贵金属/碳催化剂用于所述反应时,所述催化剂和所述补充促进

剂可加载至所述反应在其中进行的液体反应介质中。例如，在 N-（磷酰甲基）甘氨酸（草甘膦）的制备中，可将所述催化剂和补充促进剂加载至含有 N-（磷酰甲基）亚氨基二乙酸（PMIDA）的含水反应介质中，然后向所述反应介质中引入氧用于 PMIDA 至草甘膦的催化氧化。加载的补充促进剂与催化剂载荷的质量比可为至少约 1: 15 000，优选至少约 1: 5000，更优选至少约 1: 2500，最优选至少约 1: 1000。进行 PMIDA 至草甘膦的氧化时，产生甲醛和甲酸副产物。所述催化剂不仅有效地催化 PMIDA 的氧化，而且有效地催化甲醛至甲酸、和甲酸至二氧化碳的进一步氧化。存在所述补充促进剂有效地增强这些副产物的催化氧化，特别是使甲酸转化成 CO_2 。

所述氧化反应在搅拌釜反应器中进行，其中所述催化剂悬浮于反应介质中，优选通过过滤从反应混合物中分离出催化剂，循环至所述反应器用于 PMIDA 和上述副产物的进一步氧化。此搅拌釜反应器系统可以间歇或连续方式操作。也可使用固定或流化催化剂床。在连续法中，PMIDA、甲醛和甲酸都在连续反应区中被氧化，连续或间歇地向反应区中供应包含 PMIDA 的含水反应介质，并连续或间歇地取出包含草甘膦的反应混合物，所述补充促进剂连续或间歇地引入所述反应区。

已观察到在不从任何外源进一步添加补充促进剂的情况下，向相继间歇反应循环系列的第一批中添加不连续加载的补充促进剂可在所述反应循环的整个系列中有效地增强所述催化剂用于甲酸和甲醛氧化的活性。还观察到所述循环催化剂中存在所述补充促进剂，似乎已通过吸附沉积至所述贵金属和/或碳载体之上。多次循环之后所述催化剂上可能仅发现加至所述系列的第一批的所述补充促进剂的一部分。但当补充促进剂以上述量加入所述第一批时，所述催化剂上剩余的部分显然足以在从前一批循环的催化剂基本上是所述系列的相继间歇反应循环的唯一补充促进剂源的整个系列中促进甲醛和甲酸的氧化。已发现一次加入与催化剂的质量比为约 1: 2500 的补充促进剂可在 20 或更多、典型地 50 或更多、更典型地超过 100 次反应循环的系列中促进副产物的氧化。此后，可任选地向构成另一间歇氧化反应循环系列的第一批的后一批的反应介质中

加入另一不连续加载的补充促进剂，其中来自此另一系列的前一批的循环催化剂基本上是所述另一间歇反应系列的相继间歇反应循环的唯一促进剂源。

类似地，补充促进剂加入连接搅拌釜反应器中的反应介质时，以不连续的单一量添加补充促进剂可在连续反应试验的多种反应器周转中有效地增强所述催化剂用于甲醛和甲酸氧化的有效性。直至开始第二次反应试验之前不再添加补充促进剂。为此，由任何向反应区不连续地添加补充促进剂时起至下一次向反应区添加补充促进剂时止的甲醛和甲酸的氧化周期构成一次反应试验，典型地可由反应器工作体积的 50 或更多、更典型地超过 100 次周转构成。

如前面所述，一系列间歇反应试验的多次循环之后或连续反应试验的多次周转之后加入循环的第一批的补充促进剂的仅一部分留在所述催化剂上。但如果所述基质在包含所述液体反应介质的反应区与氧化剂接触而且此反应区内补充促进剂与催化剂之质量比为至少约 1: 200 000、优选至少约 1: 70 000、更优选至少约 1: 30 000、最优选至少约 1: 15 000，所述补充促进剂仍有效地增强包括甲醛、特别是甲酸的基质的氧化。由于基本上所述反应器的唯一补充促进剂源可能是循环的催化剂，进一步优选所述补充促进剂以相同的质量比存在于所述循环催化剂之上或之中，即至少约 1: 200 000、优选至少约 1: 70 000、更优选至少约 1: 30 000、最优选至少约 1: 15 000。

所述反应区的补充促进剂含量也可用与所述催化剂的贵金属组分之质量比表示。例如，对于 5% 贵金属/碳催化剂而言，补充促进剂与贵金属之比应为至少约 1: 10 000，更优选 1: 3500，更优选 1: 1800，最优选 1: 700。这些选择一般胜过所述贵金属/碳催化剂的贵金属含量范围，所述贵金属含量一般为约 0.50 至 20% 贵金属。但当贵金属含量较高例如接近 20% 时，补充促进剂与贵金属组分的质量比可较低，甚至低至 1: 40 000。

在一系列间歇反应循环开始时或在前面所述连续反应试验开始时以不连续的加载方式加入所述补充促进剂时，以至少约 1: 750、优选至少

约 1: 250、更优选至少约 1: 125、最优选至少约 1: 50 的与催化剂的贵金属组分之质量比加入。如前面所述, 优选的补充促进剂与贵金属之比可随所述催化剂的贵金属含量改变。例如, 当所述催化剂的贵金属含量接近 20% (重) 时, 以 1: 3000 或更高、更优选至少约 1: 1000、1: 500 或 1: 200 的与贵金属之质量比加入时所述补充促进剂可能是有效的。

周期性地不连续添加补充促进剂可能是有利的, 因为补充促进剂的比例过高虽然使所述催化剂对于甲醛和甲酸氧化的有效性最大, 但可能阻碍 PMIDA 的氧化。通过仅周期性地添加补充促进剂, 沉积在催化剂上的存在于反应区内的补充促进剂比例可相当快速地衰减至剩余的准稳态范围, 其中所述补充促进剂在不显著阻碍 PMIDA 的氧化速率或程度的情况下仍能有效地增强对甲醛或甲酸氧化的催化活性。事实上, 在上述优选的质量比适用于甲醛和甲酸氧化的同时, 所述优选比例可落入对于包括 PMIDA 转化成草甘膦的反应而言最优的中间范围内。因此, 所述 PMIDA 氧化反应区内和用于此反应的循环催化剂上最优的补充促进剂含量可低于 1: 15 000, 例如在 1: 65 000 至 1: 25 000 的范围内。

在反应介质中补充促进剂沉积在贵金属/碳催化剂的表面上导致形成新的包含所述催化剂和所述促进剂的催化剂复合体。所述催化剂复合体的催化剂组分可还包括含有与所述补充促进剂不同的金属或在某些情况下含有相同金属的表面促进剂。据信所述补充促进剂通过吸附从反应介质中沉积, 仍可从催化剂表面解吸至催化剂介质中。虽然一部分有效的剩余补充促进剂在如上所述多次反应循环中 (或连续反应系统的长期运行中) 抵抗解吸仍附着在所述催化剂上, 但所述补充促进剂一般比所述催化剂制备过程中施加的表面促进剂更易解吸。

如前面所述, 在第一种情况下通过以下方法制备催化剂: 使贵金属和可选的表面促进剂沉积至碳载体上形成催化剂前体, 然后使所述催化剂前体还原产生反应催化剂。然后使补充促进剂沉积在所述氧化催化剂上形成所述新的催化剂复合体, 典型地通过吸附至碳或贵金属表面。利于使所述补充促进剂在反应介质中与所述氧化催化剂混合使所述促进剂从反应介质中沉积至催化剂表面上。但应理解, 在所述备选方案中, 也可

使补充促进剂与氧化催化剂在另一液体介质中预混形成催化剂复合体，然后将所述催化剂复合体加入反应介质中用于进行所述氧化反应。

应认识到，根据要求的效果，可使用多于一种补充促进剂。此外，每种补充促进剂可来自多于一种来源。进一步地，所述碳担载的含贵金属的催化剂表面可已经含有一定量的与所述补充促进剂相同的金属，如(a)所述催化剂用其表面上的此金属作为催化剂表面促进剂制备，或(b)所述催化剂是从反应混合物中回收的存在所述金属（例如作为补充促进剂）的用过的催化剂。

一特别优选的实施方案中，所述碳担载的含贵金属的催化剂本身还包含一或多种位于其表面的催化剂表面促进剂，如前面所述（见A和B(3)部分）。所述催化剂要用于PMIDA化合物的氧化和所述补充促进剂是铋的情况下，特别优选所述催化剂含有锡和/或铁（存在锡趋于除增加甲酸副产物的氧化之外还特别适用于增加甲醛副产物的氧化）。

许多情况下，补充促进剂和碳担载的含贵金属的催化剂混合后，至少一部分补充促进剂沉积至所述催化剂的碳载体和/或贵金属表面上，因而被所述催化剂保留。由于所述催化剂保留所述促进剂，所述催化剂典型地可循环用于催化后续氧化基质的氧化（例如所述催化剂可用于氧化其它批氧化基质，或者可用于连续氧化过程）而仍保持所述补充促进剂的益处。而且，由于所述补充促进剂的作用随使用时间降低，可周期性地使补充量的新补充促进剂与所述催化剂混合以恢复所述作用和/或实现其它要求结果（例如降低甲酸含量）。例如，所述催化剂用于多次间歇反应时，此周期补充可在例如所述催化剂已在至少约20次间歇氧化反应中使用之后（更优选在至少约30次间歇氧化反应中使用之后，最优选在至少约100或更多次间歇氧化反应中使用之后）进行。周期性地用新的补充促进剂补充所述催化剂时，用于补充的所述混合可在所述催化剂催化氧化反应的过程中或更优选与之分开地进行。

一特别优选的实施方案中，使补充促进剂与用过的催化剂（即已在一次或多次氧化反应中使用过的催化剂）混合。典型地，随着在几次循环中使用，催化剂的活性和/或要求的选择性下降。例如，碳担载的含贵金属

的催化剂用于氧化所述 PMIDA 氧化反应的副产物（如甲醛和/或甲酸）的活性通常趋于随着催化剂的使用下降，从而导致更少的甲酸和/或甲醛被破坏，因而产生更大量的 NMG。事实上此活性最终将降至不可接受量的甲酸和/或甲醛未被氧化的程度，因而通常导致产生不可接受量的 NMG 化合物（即所述催化剂用于从 PMIDA 化合物制备 N-（磷酰甲基）甘氨酸化合物的选择性将降至不可接受的水平）。传统上，当所述催化剂用于氧化所述副产物的活性达到此点时，则认为所述催化剂已不能使用，因而通过耗时而且有时费用很大的工艺使之再循环（即再活化）或完全抛弃。但根据本发明，已发现通过使所述催化剂与补充促进剂特别是铋或碲混合可使该催化剂“再生”（即可使所述催化剂用于制备 N-（磷酰甲基）甘氨酸化合物的选择性增至要求水平）。换言之，所述补充促进剂可用于改变所述催化剂的性能，延长所述催化剂的寿命。

已发现补充促进剂（特别是铋）可导致 PMIDA 的氧化速率稍微下降。在此情况下，至少部分地通过增加供入反应混合物的氧量、在所述反应过程中使较高的氧流量保持更长时间、和/或提高压力提高氧化速率。但增加氧流量时，优选不增至使催化剂表面被不利地过度氧化的程度。因此，所述增加的氧流量优选保持在这样的水平使供应的氧至少约 40%（更优选至少约 60%、甚至更优选至少约 80%、最优选至少约 90%）被利用。

E. 未反应甲酸或甲醛的氧化

如前面 IV.C 和 IV.D 部分中所述，本发明催化剂和补充促进剂适用于各种液相氧化反应，包括醛氧化成酸（例如甲醛氧化成甲酸）和各种酸（例如甲酸或乙酸）氧化成二氧化碳和水。因此，本发明中另一特别优选的实施方案中，发现本文所公开的催化剂和补充促进剂可用于从如上所述 N-（磷酰甲基）亚氨基二乙酸的氧化过程中产生的 N-（磷酰甲基）甘氨酸产品混合物中回收的未反应甲酸和/或甲醛的催化氧化。

通过 N-（磷酰甲基）亚氨基二乙酸的氧化生产 N-（磷酰甲基）甘氨酸中相当量的甲醛和/或甲酸可能未反应或成为所述生产的废物流。典型地，在蒸发器中从所述 N-（磷酰甲基）甘氨酸产品混合物中回收过剩的甲醛和/或甲酸形成包含甲醛、甲酸和/或水的塔顶汽流。一实施方案中，

如前面所述,可使此塔顶汽流中的蒸发的甲醛和甲酸冷凝,循环(全部或部分地)回所述 PMIDA 反应混合物中用于后续循环或溶解所述 PMIDA 基质。但在另一些情况下,可能需要或优选进一步处理所述冷凝的甲醛或甲酸液流以符合环境排放规定或进一步降低获得工艺水的成本。例如,US5 606 107 中公开了一种处理甲醛或甲酸水流的方法,引入本文供参考。

参见图 2,示出使通过 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化生产 N-(膦酰甲基)甘氨酸中作为副产物产生的甲酸和/或甲醛氧化的一实施方案。该实施方案中,例如,使来自图 1 的反应产物流 8 通过蒸发器 10,其中基本上所有 N-(膦酰甲基)甘氨酸产品 11 沉淀,形成含蒸发的甲醛、甲酸和水的塔顶汽流 15。离开蒸发器 10 的汽流 15 中甲醛和/或甲酸的浓度均可高达约 7500ppm,甲醛的典型平均浓度为约 6000ppm,甲酸的典型平均浓度为约 4000ppm。

然后使汽流 15 冷凝,所述冷凝液通入包括氧化反应器 21 的蒸发器塔顶回收装置,其中在包含贵金属/粒状碳载体的催化剂存在下用氧使甲酸和/或甲醛氧化。所述氧化反应可各种反应器系统中进行,包括任何常规的间歇、半间歇、或连续反应器系统,优选连续反应器系统。反应器的构型不限。适合的常规反应器构型包括例如搅拌釜反应器、固定床反应器、滴流床反应器、流化床反应器、气泡流反应器、活塞流反应器和并流反应器,优选连续搅拌釜反应器。因此,已发现单级连续搅拌釜反应器特别有效,这种单级连续反应器系统是最优选的。

所述氧化反应混合物优选循环通过微滤装置 25 使纯水流 27 与所述催化剂浆液 29 分离。纯水流 27 可排放或优选循环回通过 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸的过程中。催化剂浆液 29 优选循环用于氧化反应器 21。适用的微滤装置 25 可包括任何常规的用于分离浆液与水流的过滤装置,优选的微滤装置包括错流过滤器如购自 Mott Metallurgical Corp. of Farmington, CT 的 HyPulse®过滤器。

在使用连续氧化反应器系统的典型实施方案中,周期性地向所述蒸发器塔顶回收装置中加载粒状催化剂。约 4 个月后,所述氧化反应器中催

化剂以及所述微滤器需要更换, 因为微滤器逐渐堵塞导致能力下降。一般地, 此微滤器堵塞是反应器系统中溶解氧增加的结果。但按本发明, 已发现使用如上所述补充促进剂(特别是铋、碲、或铋和碲组合)增强甲醛和/或甲酸的氧化以致在 4 个月的标准运行中需向所述氧化反应器中加载更少的催化剂。优选补充促进剂足以使加载至氧化反应器的催化剂剂量减少约 20%、更优选约 30%、最优选约 40%。更重要地, 已发现使用上述补充促进剂(特别是铋、碲、或铋和碲组合)增强所述催化剂的活性和/或选择性以致可延长催化剂的寿命, 从而减少反应器系统中溶解氧量以致更换微滤装置之间的有效期限也延长。更特别地, 按本发明使用补充促进剂足以使有效催化剂寿命延长至少约 10%、更优选至少约 15%、最优选至少约 20%。

V. 实施例

以下实施例仅用于进一步说明和解释本发明。因而, 本发明不限于这些实施例中的任何细节。

实施例 1. 测量碳载体的孔体积

用 Micromeritics ASAP 2000 表面积和孔体系分布仪获得所述数据。总表面积的测量涉及使已知重量的固体在恒温例如在液氮的温度 (-196°C) 下暴露于非特定吸附气的某一确定压力下。平衡过程中, 气体分离开主体气体被吸附在所述表面上导致所述主体气体中平均分子数减少, 从而使压力下降。作为所述气体的饱和蒸汽压 p_0 的分数记录平衡时的相对压力 p 。此压力降与容器和试样的体积组合, 可用理想气体定律计算被吸附气体的量(即分子数)。这些数据在约 0.1 至 0.3 的相对压力(p/p_0)下测量, 典型地应用多层吸附的 Brunauer, Emmett and Teller (BET) 等式。已知被吸附气体分子数, 可用所述被吸附物的“已知”横截面积计算表面积。在仅发生因范德华力所致物理吸附的情况下(即 Type I Langmuir 等温线), 可用所述 BET 等式由观测的压力变化确定表面积。通过获得接近 $p/p_0=1$ (即在发生多层吸附和毛细冷凝的区域) 的相对压力数据计算孔径大小和孔径分布。用 Kelvin 等式和 Barrett, Joyner and Halenda (BJH) 开发的方法可获得孔体积和面积。

实施例 2. 碳载体的高温脱氧

以下实施例中所述高温脱氧方法可用于任何碳载体以生产脱氧碳载体。

用 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 气体一步高温脱氧#1

将活性碳载体 (2.5g) 放入 1.9cm I.D. $\times$ 40.6cm 长的石英管中。使该管与通过 70℃、10% NH_4OH 水溶液喷射 70 至 100ml/min N_2 气流产生的气流相通。然后将所述石英管放入已预热的 30.5cm 管式炉中, 在 930℃ 下热解 60 分钟, 然后在不接触任何空气的情况下在干 N_2 气氛下冷却至室温。

用 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 气体一步高温脱氧#2

将活性碳载体 (3.55g) 放入 1.9cm I.D. $\times$ 35.6cm 长的石英管中。使该管与 50ml/min 的 NH_3 气和 89ml/min 水蒸汽的气流相通, 然后将所述石英管放入已预热的 30.5cm 管式炉中, 在 930℃ 下热解 30 分钟。然后在不接触任何空气的情况下在干 N_2 气氛下使所述管冷却至室温。

为显示在所述贵金属沉积至载体表面上之前使碳载体脱氧的优点, 对比以下两催化剂的性能: 一种有碳载体, 在铂分散在其表面上之前用上述处理使之脱氧; 另一种有 SA-30 碳载体 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA), 以来自 Westvaco 的形式原样使用。用后面实施例 3 中所述技术使铂分散在所述碳载体的表面上。然后使催化剂还原。一实验中, 用 NaBH_4 使催化剂还原 (见实施例 12 的方法)。第二实验中, 通过在 20% H_2 和 80%氩气中于 640℃ 加热 8 小时使所述催化剂还原。

用实施例 5 中给出的反应条件, 用所述还原的催化剂催化 PMIDA 至 N-(膦酰甲基)甘氨酸 (即“草甘膦”) 的氧化。表 1 示出结果。使用所述脱氧的碳载体导致 CO 解吸值更小、贵金属沥滤更少、甲醛活性更高、且反应时间更短。

表 1

贵金属分散在其表面上之前使碳载体脱氧的影响

脱氧处理	从碳载体中	还原	溶液中 Pt	CH_2O (mg/g)	反应时间 ¹
------	-------	----	--------	------------------------------	-------------------

	解吸的 CO (mmol/g)		($\mu\text{g/g}$ 生产的 草甘膦)	生产的草 甘膦)	(min)
一步高温脱氧#2	0.23	NaBH_4 还原 (实施例 12)	8.6	28.5	35.1
SA-30, 原样使用	1.99	同上	54.3	43.1	62.7
一步高温脱氧#2	0.23	在 20% H_2 / 80%Ar 中于 640°C 8 小时	4.8	15.6	29.8
SA-30, 原样使用	1.99	同上	31	19.7	50.7

实施例 3. 使铂沉积至碳载体表面上

使 20g NUCHAR 活性炭 SA-30 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA) 在 2L 水中浆化 2 小时。然后经 3 至 4 小时的时间滴加溶于约 900ml 水的 2.81g H_2PtCl_6 。加完所述 H_2PtCl_6 溶液后, 将所述浆液再搅拌 90 分钟。然后用 NaOH 将所述浆液的 pH 调至 10.5, 再搅拌 10 至 14 小时。将所得浆液过滤, 水洗直至滤液达到恒定的导电率。使湿滤饼在真空下于 125°C 干燥 10 至 24 小时。此物料还原时产生 5%铂/碳。

应认识到上述方法也可用于使铂沉积至其它碳载体的表面上。

实施例 4. 碳载体的高温氢气还原

使约 5.8g 含 5%铂/NUCHAR SA-30 碳载体 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA) 的未还原的干燥催化剂在用 20% H_2 /80%氩气于 640°C 下还原 11 小时之前现场在氩气中于 135°C 下脱水 1 小时。在 20% H_2 /80%氩气中冷却至室温时, 所述催化剂备用。

应认识到上述方法也可用于加热其它碳载体。

实施例 5. 用所述催化剂使 PMIDA 氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸 此例说明用高温气相还原改善催化剂性能。

将由 5%铂/活性碳载体组成的 Aldrich 催化剂 (目录 No. 20 593-1, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) 在 20% H_2 /80%氩气存在下于 640°C 加热 4-6 小时。然后用于催化 PMIDA 至草甘膦的氧化。将其

性能与来自 Aldrich 原样使用的所述 Aldrich 催化剂试样的性能对比。

所述 PMIDA 氧化反应在 200ml 玻璃反应器中进行,使用 11.48g PMIDA、0.5%催化剂(干基)、总反应质量 140g、温度 90℃、压力 50psig、搅拌速率 900rpm、和氧流量 100ml/min。

表 2 示出结果。所述高温氢气还原的催化剂有更少的沥滤、更好的甲醛活性、而且产生更少的 NMG。而且,使用高温氢气还原的催化剂时反应时间缩短 30%。

表 2

PMIDA 氧化

5%Pt/活性炭 (Aldrich Cat. No. 20 593-1) 的结果

催化剂	原样使用	高温 H ₂ 还原的
PMIDA (%)	0.4619	0.4430
N-(磷酰甲基)甘氨酸 (%)	5.58	5.54
HCO ₂ H (mg/g 生产的草甘膦)	46.99	35.87
CH ₂ O (mg/g 生产的草甘膦)	32.96	14.60
NMG (mg/g 生产的草甘膦)	3.58	1.32
AMPA (ppm)	172.5	182.0
终点 (min)	64.67	44.17
溶液中 Pt (μg/g 生产的草甘膦)	32.26	10.50
Pt 损失率 (%)	0.72	0.232

实施例 6. 用催化剂使 PMIDA 氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸的其它实施例

此例说明用高温气相还原处理和氨洗改善催化剂性能。

对比六种催化剂在催化所述 PMIDA 氧化中的性能。这些催化剂是: (a) 由 5%铂/活性炭载体组成的催化剂 (目录 No. 33 015-9, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI); (b) 氨洗之后的所述催化剂 (用与实施例 10 中所述相同的技术进行氨洗, 但催化剂浆液的 pH 调节并保持在 11.0 而非 9.5); (c) 在 20%H₂ 和 80%氩气中于 75℃加热 4-6 小时之后的所述催化剂 (GPR@75℃); (d) 在 20%H₂ 和 80%氩气存在下于 640

℃加热 4-6 小时之后的所述催化剂 (GPR@640℃)；和(e) 氨洗然后在 20%H₂ 和 80%氩气存在下于 640℃加热 4-6 小时之后的两种催化剂。所述 PMIDA 氧化反应条件与实施例 5 中相同。

表 3 示出结果。所述未处理的催化剂显示出较高的沥滤和较差的甲醛活性。在 H₂ 存在下于 640℃高温气相还原导致最大的沥滤下降和甲醛活性增加。在 20%H₂ 中于 75℃加热所述催化剂导致沥滤降至较低程度，但未增强甲醛活性。

表 3

5%Pt/活性炭 (Aldrich Cat. No. 33 015-9) 的 PMIDA 氧化结果

催化剂	原样使用	NH ₃ 洗 无 GPR ¹	GPR@75 ℃	GPR@640 ℃	NH ₃ 洗 +GPR@640℃	NH ₃ 洗 +GPR@640℃
PMIDA (%)	ND	ND	ND	0.097	0.083	ND
草甘膦 (%)	5.87	5.65	5.81	5.89	5.85	5.91
HCO ₂ H (mg/g 生产的草甘膦)	43.46	43.65	38.97	42.14	46.91	52.12
CH ₂ O (mg/g 生产的草甘膦)	19.39	22.73	19.85	13.78	15.70	17.61
NMG (mg/g 生产的草甘膦)	1.27	0.89	0.89	1.00	1.31	1.68
AMPA (ppm)	149.4	147.6	134.6	349.8	324.8	283.8
终点 (min)	39.33	44.33	38	31.42	34.33	33.33
溶液中 Pt (μg/g 生产的草甘膦)	42.59	40.71	27.54	5.26	5.30	4.23
Pt 损失率 (%)	1	0.92	0.64	0.12	0.12	0.1

1. “GPR” 意指在 H₂ 中还原

2. “ND” 意指未检测。

下一试验中，在催化所述 PMIDA 氧化的同时分析五种催化剂。这些催化剂是：(a) 由 5%铂/NUCHAR SA-30 组成的催化剂 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA)；(b) 用 NaBH₄ 处理之后的所述催化剂 (见实施例 12 中所述方法)；(c) 在 20%H₂ 和 80%氩气中于 75℃加热 4-6 小时之后的所述催化剂 (GPR@75℃)；(d) 在 20%H₂ 和 80%氩气存在下于 640℃加热 4-6 小时之后的所述催化剂 (GPR@640℃)；(e) 氨洗 (用与实施例 10 所述相同技术) 然后在 20%H₂ 和 80%氩气存在下于 640

℃加热 4-6 小时之后的所述催化剂。所述反应条件与实施例 5 中相同。

表 4 示出结果。所述未处理的催化剂显示出较高的铂沥滤和较低的甲醛活性。用 NaBH_4 处理后所述催化剂也显示出较高的沥滤和较低的甲醛活性，GPR $\bar{0}$ 75℃也一样。相反，GPR $\bar{0}$ 640℃显示出较高的甲醛活性和较少的沥滤。

表 4

5%Pt/NUCHAR SA-30 的 PMIDA 氧化结果

催化剂	未还原的	NaBH_4 还原的	GPR $\bar{0}$ 75℃	GPR $\bar{0}$ 640℃	NH_3 洗+GPR $\bar{0}$ 640℃
草甘膦 (%)	2.50	5.71	4.92	5.17	5.19
HCO_2H (mg/g 生产的草甘膦)	59.56	51.14	57.85	30.85	38.21
CH_2O (mg/g 生产的草甘膦)	115.28	43.13	48.52	19.67	20.79
NMG (mg/g 生产的草甘膦)	1.64	2.17	6.41	0.37	1.73
AMPA (ppm)	58.16	193.9	174.0	138.5	156.3
终点 (min)	62.67	62.67	70.67	50.67	59.33
溶液中 Pt ($\mu\text{g/g}$ 生产的草甘膦)	84.00	54.29	81.30	30.95	19.27
Pt 损失率 (%)	0.84	1.24	1.6	0.64	0.4

实施例 7. 所述催化剂表面的 C/O 和 O/Pt 比的影响

各种新鲜催化剂表面的碳原子与氧原子之比和氧原子与铂原子之比用 PHI Quantum 2000 ESCA Microprobe Spectrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN) 分析。所述表面分析用分析器在固定带通能量 (恒定的分辨率) 下以延迟方式用所述仪器通过化学分析用电子光谱法进行。所述分析需要用软性 X-射线例如 Al K_α (1486.6eV) 辐射试样，其能量足以使芯和价电子电离。排出电子给试样留下动能，等于所述激发辐射和所述电子的“结合能”之差 (不计功函影响)。由于所述光电子峰中只测量弹性电子 (即没有经历因任何非弹性作用所致能量损失的那些)，而且固体中电子的非弹性平均自由程很短，所以 ESCA 自然是对表面敏感的技术。用静电分析仪测量所述电子的动能，用电子倍增器测量电子数量。所述数据以检测的电子数量对电子结合能的形式给出。用设定用于 117eV 带通能量的分析器用单色 Al K_α X-射线激发所

述光电子获得 ESCA 测量光谱。所述 X-射源在 40 瓦功率下操作, 由被辐射试样上的 $200\mu\text{m}$ 点收集数据。这些条件给出高灵敏度和低能分辨率。在从 1100eV 至 0eV 的区域内以 1.0eV 的步长, 同时反复扫描以在所述数据中获得可接受的信号/噪声, 累积所述光谱。用卖方为所述仪器测量配备的标准数据处理和分析方法鉴别和确定存在元素的数量。由光电子峰的相对强度, 获得元素 Pt/C/O 的相对原子浓度。用针对特定仪器配置列表响应因子, 一般引证 ESCA 分析有 $\pm 20\%$ 的精度。

表 5 示出各新鲜催化剂表面的 C/O 和 O/Pt 比, 和在单循环 PMIDA 氧化反应过程中各催化剂的沥滤量。

表 5
在 PMIDA 氧化期间 C/O 和 O/Pt 比的影响¹

催化剂	贵金属沉积后还原处理	C/O 比	O/Pt 比	溶液中 Pt ($\mu\text{g/g}$) ²	CH ₂ O (mg/g) ³
5%Pt/脱氧碳 ⁵	NaBH ₄ 还原	23.7	3	ND ⁴	
同上	Pt(II) ⁶	35.3	17	1.2	24.44
	640°C/9hr/10%H ₂				
同上	NaBH ₄ 还原	21.1	3	6.9	
Aldrich Cat. No. 33015-9	640°C/6hr/20%H ₂	67.9	3	5.2	13.78
同上	75°C/6hr/20%H ₂	13.4	10	27.5	19.85
同上	原样使用	13.3	10	42.6	19.39
Aldrich Cat. #20593-1	640°C/6hr/20%H ₂	45.2	7	10.5	21.90
	NH ₃ 洗/pH=11				
同上	640°C/6hr/20%H ₂	37.7	10	10.5	14.60
同上	原料使用	9.1	26	32.3	32.96
5%Pt/SA Westvaco 碳	640°C/7hr/20%H ₂	67.7	8	19.3	20.79
	NH ₃ 洗/pH=9.5				
同上	640°C/8hr/20%H ₂	63.3	8	30.9	19.67
同上	75°C/7hr/20%H ₂	13.2	32	81.3	48.52

1. 反应条件与实施例 5 中所用条件相同。
2. μg 沥滤至溶液中的 Pt /g 生产的草甘膦。
3. mg 甲醛/g 生产的草甘膦。
4. “ND”意指未检测。
5. 用实施例 2 中所述一步高温脱氧技术#2 使所述碳载体脱氧。
6. 如实施例 11 中所述用二亚硝酸二胺合 Pt(II) 沉积 Pt。

实施例 8. 用热重分析法与在线质谱法 (TGA-MS) 分析催化剂表面在氦气下用热重分析法与在线质谱法 (TGA-MS) 测定各新鲜催化剂表面含氧官能团的浓度。为进行此分析, 将新鲜催化剂的干试样 (100mg)

放在 Mettler 天平上的瓷杯中。然后将所述试样周围的气氛在室温下用流量为 150ml/min 的氦气吹扫 10 分钟。然后使温度以 10℃/min 从 20℃ 升至 900℃，在 900℃ 保持 30 分钟。通过在线质谱仪测量一氧化碳和二氧化碳的解吸。在分开的试验中用一水合草酸钙试样在相同条件下标定所述质谱仪。

表 6 示出用 TGA-MS 测量的每克各催化剂解吸的一氧化碳量和用与实施例 5 中相同的反应条件在单循环 PMIDA 氧化反应期间各催化剂的沥滤量。如表 6 所示，随着 CO 解吸量减少，沥滤趋于下降，当所述解吸不大于 1.2mmol/g (mmol 解吸的 CO/g 催化剂) 时沥滤特别低。

表 6

在 TGA-MS 期间以 CO 形式从催化剂表面解吸的含氧官能团的影响

催化剂	还原处理	TGA-MS (mmol/g) ¹	溶液中 Pt (μg/g) ²	CH ₂ O (mg/g) ³
Aldrich Cat. No. 33015-9	640℃/6hr/20%H ₂	0.41	5.2	13.78
同上	640℃/6hr/20%H ₂ NH ₃ 洗/pH=9.5	0.38	5.3	15.70
同上	75℃/6hr/20%H ₂	1.87	27.5	19.85
同上	NH ₃ 洗/pH=9.5	1.59	40.7	22.73
同上	原样使用	1.84	42.6	19.39

1. mmol CO/g 催化剂。
2. μg 沥滤至溶液中的贵金属 /g 生产的草甘膦。
3. mg 甲醛/g 生产的草甘膦。

实施例 9. 高温气相还原过程中温度的影响

此例说明在还原剂存在下加热所述催化剂时采用不同温度的影响。

将有 5%铂/活性碳载体的未还原催化剂 (所述铂沉积之前已用实施例 2 中所述一步高温脱氧技术#2 脱氧) 在 10%H₂ 和 90%氦中于不同温度加热约 2 小时。然后用所述催化剂催化所述 PMIDA 氧化反应。所述反应在 250ml 玻璃反应器中进行，使用 5g PMIDA、0.157%催化剂 (干基)、总

反应质量 200g、温度 80℃、压力 0psig、和氧流量 150ml/min。

结果示于表 7 中。所述还原温度从 125℃ 升至 600℃ 使 PMIDA 至草甘膦的氧化反应期间贵金属沥滤量减少，甲醛反应活性增加。

表 7

还原温度的影响

还原温度 (°C)	溶液中 Pt (归一化 ¹)	CH ₂ O (归一化 ²)	C/O 比	O/Pt 比
125	1.00	0.41	26	13
200	0.44	0.80	27	14
400	0.18	0.93	42	10
500	0.14	0.95	32	14
600	0.06	1.00	40	11

1. 1.00 的归一化值对应于此实验过程中在溶液中观察到的最高 Pt 量。

2. 1.00 的归一化值对应于此实验过程中最高甲醛活性。

实施例 10. 用氨洗涤所述催化剂

使由 5%铂/活性碳载体组成的未还原催化剂 (6.22g) (所述铂沉积至所述载体上之前已用实施例 2 中所述一步高温脱氧技术#2 脱氧) 在 500ml 水中浆化 30 分钟。然后用稀氨水将所述浆液的 pH 调至 9.5, 将所述浆液搅拌 1 小时, 周期性地添加氨水使所述 pH 保持在 9.5。将所得浆液过滤, 用约 300ml 水洗一遍。然后将湿滤饼在真空下于 125℃ 干燥约 12 小时。此催化剂在 10%H₂ 和 90%氩气中于 640℃ 加热 11 小时, 然后与以下由 5%铂/NUCHAR 活性炭组成的另两种催化剂对比: (a) 一种在室温下用 NaBH₄ 还原 (见实施例 12 的方法) 和 (b) 一种在 10%H₂ 和 90%氩气中于 640℃ 加热 11 小时。所述反应与实施例 5 中相同。

结果示于表 8 中。在高温氢气还原之前用氨洗涤的催化剂铂沥滤最低。

表 8
氨洗的影响

催化剂	CH ₂ O (mg/g) ¹	HCO ₂ H (mg/g)	NMG (mg/g)	溶液中 Pt (μg/g)
NH ₃ 洗、高温、H ₂ 还原的	10.62	28.79	0.83	0.50
高温、H ₂ 还原的	14.97	27.82	1.38	4.64
室温、NaBH ₄ 还原的	28.51	70.16	2.59	8.64

1. 这些量是/g 生产的草甘膦。

实施例 11. 使用氧化度较低的贵金属前体

用二亚硝酸二胺合铂(II)使铂沉积在活性碳载体之上。用实施例 2 中所述一步高温脱氧技术#2 使约 20g 活性碳载体脱氧。然后使之在 2L 水中浆化 2 小时。然后经 3-4 小时的时间滴加约 51.3g 3.4%二亚硝酸二胺合铂(II)溶液(用水稀释至 400g)。加完后,再继续搅拌 90 分钟。再加稀 NaOH 水溶液调至 pH 10.5,再搅拌 10-14 小时。然后将所述浆液过滤,用大量水洗涤直至滤液达到恒定导电率。湿滤饼在真空下于 125℃干燥 10-24 小时。所得催化剂在 10%H₂和 90%氨气中于 640℃加热 4-6 小时。

用 H₂PtCl₆使铂沉积至相同碳上制备对照试样。所述对照试样在与用二亚硝酸二胺合铂(II)制备的催化剂相同条件下加热。

在催化所述 PMIDA 氧化反应中对比这些催化剂。反应条件与实施例 5 中相同。

用二亚硝酸二胺合铂(II)制备的催化剂显示出比对照试样更少的沥滤。仅 1.21μg 铂/g 生产的草甘膦沥滤至溶液中,比对照试样好约 3 倍。

实施例 12. 用 NaBH₄使催化剂表面还原

此例用于说明用 NaBH₄使所述催化剂还原的影响。

在 250ml 圆底烧瓶中使约 5g 活性碳载体(所述铂沉积至载体上之前用实施例 2 中所述一步高温脱氧技术#2 脱氧)悬浮于 85ml 蒸馏水中。将所述浆液在真空中搅拌约 1 小时。然后在仍施加真空的情况下将 0.706g H₂PtCl₆在 28ml 蒸馏水中以约 1ml/100sec 的速度加入所述浆液

中。在真空中搅拌过夜后,允许 N_2 流通入使反应器达到常压。使所述浆液沉降之后,滗去约 30ml 无色的上层清液。剩余浆液移至 100ml 特氟隆圆底烧瓶中。此时,用 3.0g NaOH 将 pH 调至 12.2。然后以 0.075ml/min 加入 2.3ml 在 14M NaOH 中的 $NaBH_4$ 。将所得浆液搅拌 1 小时,过滤,用 50ml 蒸馏水洗五遍。然后将所述催化剂在 125℃ 和 6mmHg 下干燥 12 小时。

所得催化剂用于催化所述 PMIDA 氧化。反应在 300ml 不锈钢反应器中进行,使用 0.5% 催化剂、8.2% PMIDA、总反应质量 180g、压力 65psig、温度 90℃、搅拌速度 900rpm、和氧加料速度 72ml/min。

还用 5.23% 铂/活性炭(所述铂沉积至载体上之前用实施例 2 中所述一步高温脱氧技术#2 脱氧)在相同反应条件下进行对照试验。

表 9 示出用 $NaBH_4$ 还原的催化剂的结果,表 10 示出所述对照试验的结果。用 $NaBH_4$ 还原使贵金属沥滤量减少。使用一段时间后还使甲醛和 NMG 量减少。

表 9
用 $NaBH_4$ 还原的催化剂的结果

试验#	1	2	3	4	5	6
草甘膦 (%)	5.79	5.81	5.75	5.74	5.79	5.77
PMIDA (%)	0.23	0.08	0.13	0.22	0.13	0.13
CH_2O (mg/g 草甘膦)	28.5	31.5	47.8	38.8	41.6	45.8
HCO_2H (mg/g 草甘膦)	70.2	90.5	100.5	96.6	98.8	99.0
AMPA/MAMPA (%)	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
NMG (mg/g 草甘膦)	2.6	3.6	3.6	4.2	4.7	4.7
溶液中 Pt ($\mu g/g$ 草甘膦)	8.64	8.60	5.22	6.96	6.91	5.20
Pt 损失率 (%)	0.20	0.20	0.12	0.16	0.16	0.12

表 10
未用 NaBH_4 处理的催化剂的结果

试验#	1	2	3	4	5	6
草甘膦 (%)	5.36	5.63	5.37	5.50	5.56	5.59
PMIDA (%)	0.18	0.15	0.25	0.21	0.18	0.23
CH_2O (%)	20.9	23.6	38.4	44.2	47.7	58.3
HCO_2H (%)	27.8	63.8	96.5	98.4	102.2	102.0
AMPA/MAMPA (%)	0.04	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03
NMG (mg/g 草甘膦)	1.5	3.0	5.4	6.9	10.6	7.3
溶液中 Pt ($\mu\text{g/g}$ 草甘膦)	63.6	62.2	44.7	34.6	28.8	28.6
Pt 损失率 (%)	1.30	1.34	0.92	0.73	0.61	0.61

实施例 13. 用铋作催化剂表面促进剂

制备 500g 由 10^{-3} M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 10^{-3} M 甲酸溶液组成的溶液。将此溶液加至 500g 含 6.0g 5%铂/活性炭的 5%甲醛溶液中。将所述溶液在 N_2 下于 40°C 搅拌过夜，然后用 Buchner 漏斗过滤。使一等分部分干燥，然后通过 X-射线荧光分析。所述催化剂的干燥损失 (“LOD”) 为 63%。测得所述干燥的催化剂含有约 3%铋和 4%铂。

将以下物质放入 300ml 不锈钢高压釜中：16.4g PMIDA；4.16g 活性炭催化剂；0.68g 表面上含 3%铋/4%铂的上述催化剂；和 179.4g 水。在压力 65psig、温度 90°C 、氧流量 38ml/min 和搅拌速度 900rpm 下进行反应。使反应进行至所述 PMIDA 耗尽。过滤使产品溶液与所述催化剂分离，用 6g 50%NaOH 溶液中和所述溶液。所述催化剂在不清洗的情况下循环运转 5 次。分析每次试验的产品溶液。还以与上述相同的方式但省去所述 0.68g Bi/Pt/碳催化剂进行两次对照试验。

结果示于表 11 中。有 Bi/Pt/碳催化剂的试验产品中甲醛、甲酸和 NMG 含量较低。

表 11
用 Pt/Bi/C 催化剂的 PMDA 氧化结果

			试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5
草甘膦 (%)	5.7	5.59	5.69	5.72	5.87	5.74	5.68
PMDA (%)	ND	ND	0.04	0.07	0.085	0.04	0.046
AMPA (%)	0.034	0.031	0.015	0.009	0.008	DBNQ ¹	DBNQ
CH ₂ O (mg/g 草甘膦)	142	138	28	31	34	38	42
HCO ₂ H (mg/g 草甘膦)	56	57	DBNQ	7	14	17	23
AMPA/MAMPA (%)	0.047	0.041	0.021	0.014	0.013	0.014	0.013
NMG (mg/g 草甘膦)	16.3	19.3	0.7	0.9	1.4	2.3	2.6

1. DBNQ=可检测, 但未定量。

实施例 14. 使锡促进剂沉积在碳载体之上

使活性炭 (20g) 悬浮于约 2L 水中。然后使 0.39g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500g 0.5% HNO_3 中。将所述溶液滴加至所述碳浆液中。所述溶液全部加完后, 将所述浆液搅拌 2 小时。然后调至 pH 9.5, 将所述浆液再搅拌几小时。然后过滤所述浆液, 用大量水洗涤至滤液达到恒定导电率。湿滤饼在真空下于 125℃干燥得到 1%锡/碳。干燥后, 将所述 1%锡/碳在氩气中于 500℃焙烧 6 小时。

为使铂沉积至所述碳载体之上, 先使 5g 所述 1%锡/碳悬浮于约 500ml 水中。然后使 0.705g H_2PtCl_6 溶于约 125ml 水中, 滴加至所述浆液中。所述 H_2PtCl_6 溶液全部加完后, 将所述浆液搅拌 2.5 小时。然后用稀 NaOH 调至 pH 9.5, 继续搅拌几小时。然后过滤所述浆液, 用大量水洗至滤液达到恒定导电率。湿滤饼在真空下于 125℃干燥。

此技术产生含 5%铂和 1%锡/碳的催化剂。

实施例 15. 使铁促进剂沉积至碳载体之上

使约 5g 活性炭悬浮于约 500ml 水中。然后使 0.25g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 75ml 水中。将所述溶液滴加至所述碳浆液中。所述溶液全部加完后, 将所述浆液搅拌 2 小时。然后过滤所述浆液, 用大量水洗涤至滤液达到恒定导电率。湿滤饼在真空下于 125℃干燥得到 1%铁/碳。干燥后, 将所述

1%铁/碳在氩气中于约 500℃焙烧 8 小时。

为使铂沉积至所述碳载体的表面上，先使 2.5g 所述 1%铁/碳悬浮于约 180ml 水中。然后使 0.355g H_2PtCl_6 溶于约 70ml 水中，滴加至所述浆液中。所述溶液全部加完后，将所述浆液搅拌 3 小时。然后用稀 NaOH 调至 pH 约 10.0，继续搅拌几小时。然后过滤所述浆液，用大量水洗至滤液达到恒定导电率。湿滤饼在真空下于 125℃干燥。

此技术产生含 5%铂和 1%铁/碳的催化剂。

实施例 16. 碳载体表面上存在贵金属的影响

此例显示用表面上有贵金属的碳载体进行 PMIDA 氧化优于表面上没有贵金属的只有碳的催化剂的优点。

在用实施例 2 中所述一步高温脱氧技术#2 脱氧的只有碳的催化剂存在下进行 PMIDA 氧化反应。所述反应在 300ml 不锈钢反应器中进行，使用 0.365%催化剂、8.2%PMIDA、总反应质量 200g、压力 65psig、温度 90℃、搅拌速度 900rpm、和氧加料速度 38ml/min。

表 12 示出所述只有碳的催化剂 5 次循环的反应时间（即至少 98%的 PMIDA 被消耗的时间）。表 12 还示出在实施例 12 所述反应条件下实施例 12 中所述两种 Pt/碳催化剂经过 6 次循环的反应时间。从表 12 中可见，所述只有碳的催化剂每次循环的失活一般趋于比表面上有贵金属的碳催化剂的失活大（即每次循环的反应时间趋于增长）。在贵金属沉积至表面上之后用 NaBH_4 使所述催化剂还原的情况下，所述失活作用似乎特别低。不受任何理论限制，相信用 NaBH_4 还原的催化剂的失活比其它 Pt/碳催化剂的失活少是因为所述 NaBH_4 催化剂上铂的沥滤比其它 Pt/碳催化剂上少。见实施例 12，表 9&10。

表 12
使用未用 NaBH_4 处理的催化剂的结果

试验#	1	2	3	4	5	6
只有碳的催化剂的运转时间 (min)	45.4	55.0	64.4	69.8	75.0	
用 NaBH_4 还原的 5%铂/碳催化剂的运转时间 (min)	35.1	NA ¹	NA	35.2	35.8	35.8
5.23%铂/碳催化剂的运转时间 (min)	40.4	42.0	44.2	44.1	44.9	52.7

1. 因温度问题未得到。

实施例 17. 使用包含与催化剂表面促进剂熔合的贵金属的催化剂的效果

此例显示包含与铁熔合的铂的催化剂的优点。

1. 包含与铁熔合的铂的催化剂

为制备包含与铁熔合的铂的催化剂, 使约 10g 活性炭悬浮于约 180ml 水中。然后使 0.27g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.39g H_2PtCl_6 水合物共同溶于约 60ml 水中。经约 30 分钟的时间将此溶液滴加至所述碳浆液中。添加过程中, 用稀 NaOH 溶液 (即 1.0 至 2.5M NaOH 溶液) 使所述浆液的 pH 保持在约 4.4 至约 4.8。然后, 将所述浆液在约 4.7 的 pH 下再搅拌 30 分钟。在 N_2 下将所述浆液以约 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 70°C , 同时使 pH 保持在约 4.7。达到 70°C 时, 添加所述稀 NaOH 溶液经约 30 分钟使 pH 缓慢达到 6.0。继续搅拌约 10 分钟的时间直至 pH 稳定在约 6.0。然后在 N_2 下使所述浆液冷却至约 35°C 。随后, 过滤所述浆液, 滤饼用约 800ml 水洗 3 遍。然后将滤饼在真空下于 125°C 干燥。在 20% H_2 和 80%Ar 中于 690°C 加热 1-6 小时, 产生含 5wt%铂和 0.5wt%铁/碳的催化剂。

通过电子显微术分析此催化剂, 如实施例 19 中详述。所述碳载体的通过 TEM 所得图象显示所述金属合金粒子在整个碳载体中高度分散且均匀分布 (白点代表金属粒子; 相信背景强度的变化代表多孔碳局部密度的变化)。所述粒子的平均粒度为约 3.5nm, 粒子间的平均距离为约 20nm。来自所述催化剂的单个金属粒子的高能分辨 X-射线光谱显示存在铂和铁峰 (铜峰源于铜栅的散射)。来自不同单个金属粒子的高能分辨 X-射线光谱的定量分析显示这些粒子的组成 (在试验误差内) 不随催化剂表

面上金属粒子的尺寸或位置改变。

2. 其中铂与铁熔合较少的催化剂

为制备其中铂与铁熔合较少的 Pt/Fe/C 催化剂（即此催化剂有比此例中所述第一种催化剂更少的与铁熔合的铂），相继地使铂和铁沉积至所述碳载体的表面上。使约 5g 活性炭悬浮于约 500ml 水中。用 1N HCl 调至 pH 约 5.0。然后使 0.25g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 75ml 水中。经约 60 分钟的时间将此溶液滴加至所述碳浆液中。所述溶液全部加完后，将所述浆液搅拌约 2 小时。用稀 NaOH 溶液调至 pH 9.5，将所述浆液再搅拌几小时。然后过滤所述浆液，用大量水洗涤。湿滤饼在真空下于 125℃ 干燥得到 1wt% 铁/碳。干燥后，用含 20% H_2 和 80%Ar 的气氛在 635℃ 使此 1wt% 铁/碳还原 1-6 小时。使约 2.5g 此 1wt% 铁/碳悬浮于 250ml 水中。然后使约 0.36g H_2PtCl_6 水合物溶于 65ml 水中，经约 60 分钟的时间滴加至所述浆液中。所述溶液全部加完后，将所述浆液搅拌 2 小时。然后过滤所述浆液，用大量水洗涤。再使滤饼悬浮于 450ml 水中。用稀 NaOH 将所述浆液的 pH 调至 9.5 之后，搅拌约 45 分钟。然后过滤所述浆液，用 450ml 水洗一遍。湿滤饼在真空下于 125℃ 干燥。在含 20% H_2 和 80%Ar 的气氛中加热至 660℃ 还原 1-6 小时，产生含 5wt% 铂和 1wt% 铁/碳的催化剂。

3. 两种催化剂的对比

在催化 PMIDA 氧化反应中对比这两种催化剂。反应条件与实施例 5 中相同。表 13 示出结果。此例中所述第一种催化剂（即含较大量与铁熔合的铂的催化剂）在 CH_2O 与 HCO_2H 活性方面有更高的稳定性；此例中所述第二种催化剂（即含较少量与铁熔合的铂的催化剂）快速失活。此外，第一种催化剂经过 25 次循环仍保留其铁含量的几乎一半，而第二种催化剂在第一次循环中损失其大多数铁。

表 13
有 Pt/Fe 合金的催化剂与有较少 Pt/Fe 合金的催化剂的对比

熔合的 Pt&Fe	循环 1	循环 2	循环 3	循环 4	循环 5	循环 6	循环 7	循环 8	循环 9	循环 10	循环 11	循环 12	循环 13
CH ₂ O (mg/g 草甘膦)	10.49		9.23		6.04		4.92		4.44		5.08		5.24
HCO ₂ H (mg/g 草甘膦)	19.91		29.64		27.84		25.62		27.99		29.73		28.95
NMG (mg/g 草甘膦)	0.22		0.44		0.28		0		0		0		0
溶液中 Pt (μg/g 草甘膦)	5.08		4.87		3.6		3.06						
Fe 损失率 (%)	44		1.9		1.2		0.8						
较少熔合的 Pt&Fe	循环 1	循环 2	循环 3	循环 4	循环 5	循环 6	循环 7	循环 8	循环 9	循环 10	循环 11	循环 12	循环 13
CH ₂ O (mg/g 草甘膦)	10.16	10.7	12.24	13.56	14.68								
HCO ₂ H (mg/g 草甘膦)	27.23	37.72	45.01	54.57	61.14								
NMG (mg/g 草甘膦)	0	0.98	1.23	1.77	2								
溶液中 Pt (μg/g 草甘膦)	3.83	3.36	3.54	3.44	3.32								
Fe 损失率 (%)	86	3.2	1.4	1.8	1.4								

实施例 18. Pt/Fe/Sn/碳催化剂的制备

使约 10g 活性炭悬浮于约 90ml 水中。然后使约 0.2g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 250ml 0.025M HCl 中。将所述溶液滴加至所述碳浆液中。所述溶液全部加完后,将所述浆液搅拌 3 小时。然后用稀 NaOH 溶液(即 1.0-2.5M NaOH 溶液)缓慢调至 pH 9.0,将所述浆液再搅拌几小时。然后,过滤所述浆液,用大量水洗至滤液达到恒定导电率。湿滤饼在真空中于 125℃干燥。产生 0.9wt%锡/碳。使约 6g 此 0.9wt%锡/碳悬浮于约 150ml 水中。然后使约 0.23g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.85g H_2PtCl_6 共同溶于约 150ml 水,滴加至所述浆液中。所述溶液全部加完后,将所述浆液搅拌 4 小时,然后过滤除去过剩铁(~80wt%)。湿滤饼再悬浮于 480ml 水中。用所述稀 NaOH 溶液将所述浆液的 pH 调至 9-10 后,将所述浆液再搅拌几小时。然后,过滤所述浆液,用大量水洗至滤液达到恒定导电率。湿滤饼在真空中于 125℃干燥。在 20% H_2 和 80%Ar 中于 700-750℃加热高温还原时产生含 4.9wt%Pt、0.9wt%锡和 0.1wt%铁/碳的催化剂。

实施例 19. 催化剂的电子显微表征

用电子显微技术分析实施例 17 中制备的催化剂的金属粒子的尺寸、空间分布和组成。分析所述催化剂之前,先将催化剂埋入 EM Bed 812 树脂(Electron Microscopy Sciences, Fort Washington, PA)中。然后在约 60℃下使所述树脂聚合约 24 小时。将所得固化块用超薄切片机切成厚约 50nm 的片。然后将这些片移至 200 目铜栅上用于电子显微观察。

高分辨率电子显微分析试验在 Vacuum Generators 专用扫描透射式电子显微镜(型号 VG HB501, Vacuum Generators, East Brinstead, Sussex, England)中进行,图象分辨率小于 0.3nm。所述显微镜在 100kV 下操作。样品室内真空低于约 10^{-6}Pa 。用数字图像采集系统(ES Vision Data Acquisition System, EmiSpec Sys., Inc., Tempe, AZ)获得高分辨率电子显微图像。用无窗能量色散 X-射线光谱仪(Link LZ-5 EDS Windowless Detector, Model E5863, High Wycombe, Bucks, England)获得各金属粒子的高能分辨 X-射线光谱。因其对原子序数的灵敏度高,用大角环形暗场(HAADF)显微术观察所述金属粒子。用小于约 0.5nm

的电子探针尺寸获得 HAADF 图像, 用小于约 1nm 的探针尺寸获得高能分辨 X-射线光谱。

实施例 20. 补充促进剂的影响

此例显示补充促进剂与碳担载的含贵金属的氧化催化剂混合的用途和优点。

A. 使碳担载的含贵金属的催化剂与不同量和来源的铋混合对 PMIDA 氧化反应影响的对比

进行几种单批 PMIDA 氧化反应。每一反应中, 向反应介质中加入不同来源和不同量的铋。所述铋源是 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 Bi_2O_3 。铋的用量对应于铋与 PMIDA 之质量比为 1: 10 000; 1: 2 000; 或 1: 1 000。还进行其中不加铋的对照试验。

每次 PMIDA 氧化反应都在含 5wt% 铂和 0.5wt% 铁的催化剂 (此催化剂用类似于实施例 17 中所述方法制备) 存在下进行。所述反应在 1000ml 不锈钢反应器 (Autoclave Engineers, Pittsburgh, PA) 中进行, 使用 2.5g 催化剂 (总反应质量的 0.5wt%)、60.5g PMIDA (总反应质量的 12.1wt%)、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 500g、压力 110psig、温度 100℃、搅拌速率 1000rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 392ml/min, 然后为 125ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。

表 14 示出结果。在添加铋化合物的所有试验中, 甲醛、甲酸和 NMG 含量都比所述对照试验中所观察到的低。

表 14
直接添加不同来源和数量的铋

所加 Bi 的量&来源	草甘膦 (%) **	PMIDA (%) **	CH ₂ O (mg/g) ***	HCO ₂ H (mg/g) ***	AMPA/MAMPA (mg/g) ***	NMG (mg/g) ***	运转时间 (min)
0 (对照)	8.2	ND	4.0	22.5	9.4	2.0	39.3
0.0074 g (BiO) ₂ CO ₃ (100ppm')	8.1	ND	2.6	3.8	10.9	ND	54.1
0.037 g (BiO) ₂ CO ₃ (500ppm')	7.8	ND	1.8	1.4	14.5	ND	58.2
0.074 g (BiO) ₂ CO ₃ (1000ppm')	7.7	ND	2.0	1.3	16.4	ND	60.2
0.0141 g Bi (NO ₃) ₃ · 5H ₂ O (100ppm)	8.1	ND	2.4	3.0	11.2	ND	53.2
0.070 g Bi (NO ₃) ₃ · 5H ₂ O (500ppm)	7.7	ND	1.9	1.4	14.4	ND	58.5
0.141 g Bi (NO ₃) ₃ · 5H ₂ O (1000ppm)	7.6	ND	2.0	1.2	16.2	ND	59.2
0.0067 g Bi ₂ O ₃ (100ppm)	8.1	ND	2.5	3.5	13.9	ND	48
0.034 g Bi ₂ O ₃ (500ppm)	7.6	ND	2.0	1.4	15.1	ND	58.7
0.067 g Bi ₂ O ₃ (1000ppm)	7.6	ND	2.0	1.2	17.3	ND	60.6

*ppm 意指 Bi 与 PMIDA 之比等于 1: 1 000 000

** (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

***mg/g 生产的草甘膦

“ND” 意指未检测。

B. 在与所述催化剂接触的后续 PMIDA 氧化批料中添加铋的影响

进行四组运转 6 次的试验 (即这四组试验的每组试验过程中, 顺次进

行6次间歇反应),以确定:(1)初期添加铋对所述初期添加铋之后的反应试验的影响,和(2)在所述后续反应试验之一或多次试验中再加铋的影响。

这四组试验都用含5wt%铂和0.5wt%铁的催化剂(此催化剂用类似于实施例17中所述方法制备)进行。每组运转6次的试验中,所述6次试验中都使用同一催化剂(即一次试验结束后,从催化剂中分离并除去反应产物溶液,然后新一批PMIDA与所述催化剂混合开始新的试验)。所述反应在1000ml不锈钢反应器(Autoclave Engineers)中进行,使用2.5g催化剂(总反应质量的0.5wt%)、60.5g PMIDA(总反应质量的12.1wt%)、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量500g、压力110psig、温度100℃、搅拌速率1000rpm。前22分钟内氧加料速度为392ml/min,然后为125ml/min直至所述PMIDA基本上耗尽。

在对照试验中,在所述6次试验之任一过程中都不向反应区加铋。另三组试验中,在第一次反应试验开始时向反应介质中加入0.034g 氧化铋(III)(即 Bi_2O_3)。一组试验中,只在第一次反应试验开始时向反应区加入所述氧化铋。另一组试验中,在第一和第四次反应试验开始时向反应介质中加入0.034g 氧化铋(III)。最后一组试验中,在所有6次反应试验开始时都向反应介质中加入0.034g 氧化铋(III)。

表15、16、17和18示出结果。所述氧化铋添加一次(表16中所示数据)趋于得到与三次试验中每次都加氧化铋(表17所示数据)或者甚至每次试验中都加氧化铋(表18中所示数据)相同的有益效果。

表 15

对照试验：不加铈的 6 次 PMIDA 氧化反应

试样（除非另有说明，都在接近所有 PMIDA 都耗尽之后采集）	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
草甘膦 (%) *	8.2	8.4	8.4	8.5	8.5	8.4
PMIDA (%) *	ND	0.006	0.008	ND	ND	ND
CH ₂ O (mg/g) **	3.1	2.4	2.0	2.6	3.2	3.8
HCO ₂ H (mg/g) **	16	23	22	25	30	40
AMPA/MAMPA (mg/g) **	7.5	6.9	6.3	5.5	5.8	5.9
NMG (mg/g) **	0.5	1.7	1.4	1.6	2.8	4.9
时间 (min)	48.5	43.5	54.5	52.8	54.1	51.7

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

**mg/g 生产的草甘膦

“ND” 意指未检测。

表 16

第一次试验开始时加铈的 6 次 PMIDA 氧化反应

试样（除非另有说明，都在接近所有 PMIDA 都耗尽之后采集）	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
草甘膦 (%) *	7.8	8.6	8.5	8.6	8.6	7.7
PMIDA (%) *	ND	ND	ND	ND	ND	0.005
CH ₂ O (mg/g) **	2.4	2.7	2.1	2.6	3.1	3.9
HCO ₂ H (mg/g) **	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ
AMPA/MAMPA (mg/g) **	15	11	10	9.9	8.6	10
NMG (mg/g) **	ND	ND	ND	ND	ND	ND
时间 (min)	60.1	62.4	64.1	62.6	66.9	62

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

**mg/g 生产的草甘膦

“ND” 意指未检测。

“DBNQ” 意指检测但未定量。

表 17

第 1 和第 4 次试验开始时加铈的 6 次 PMIDA 氧化反应

试样（除非另有说明，都在接近所有 PMIDA 都耗尽之后采集）	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
草甘膦 (%) *	7.8	8.4	8.5	8.5	8.5	8.6
PMIDA (%) *	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CH ₂ O (mg/g) **	2.3	2.6	2.6	3.2	3.6	3.5
HCO ₂ H (mg/g) **	3.4	3.1	3.2	2.9	3.3	3.5
AMPA/MAMPA (mg/g) **	14	11	10	11	9.3	8.9
NMG (mg/g) **	ND	ND	ND	ND	ND	ND
时间 (min)	57.4	63.2	64.3	64.9	66	64.5

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

**mg/g 生产的草甘膦

“ND” 意指未检测。

表 18

每次试验开始时加铈的 6 次 PMIDA 氧化反应余下同表 16

试样（除非另有说明，都在接近所有 PMIDA 都耗尽之后采集）	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
草甘膦 (%) *	7.8	8.5	8.2	8.3	8.3	8.3
PMIDA (%) *	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CH ₂ O (mg/g) **	2.4	2.8	3.2	2.9	3.4	4.0
HCO ₂ H (mg/g) **	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMPA/MAMPA (mg/g) **	14	12	11	12	10	9.7
NMG (mg/g) **	ND	ND	ND	ND	ND	ND
时间 (min)	56.4	62.4	64.8	62.8	66	66.1

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

**mg/g 生产的草甘膦

“ND” 意指未检测。

C. 在使用铂/铁/碳催化剂的 20 次 PMIDA 氧化试验中一次加铈的影响
进行两组运转 20 次的试验以确定一次加铈对 20 次 PMIDA 氧化反应试验的影响。

两组试验都用含 5wt%铂和 0.5wt%铁的催化剂（此催化剂用类似于实施例 17 中所述方法制备）进行。每组试验期间，所述 20 次试验中都使用同一催化剂。所述反应在 1000ml 不锈钢反应器(Autoclave Engineers)中进行，使用 2.5g 催化剂（总反应质量的 0.5wt%）、60.5g PMIDA（总反应质量的 12.1wt%）、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 500g、压力 110psig、温度 100℃、搅拌速率 1000rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 392ml/min，然后为 125ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在对照试验中，在所述 20 次试验之任一过程中都不向反应区加铈。另一组试验中，在第一次反应试验开始时向反应介质中加入 0.034g 氧化铈(III)。

图 3 对比所得甲酸浓度分布。向反应区内一次加铈使所有 20 次试验中甲酸浓度都下降。

D. 在使用铂/锡/碳催化剂的 30 次 PMIDA 氧化试验中一次加铈的影响
进行两组运转 30 次的试验以确定一次加铈对 30 次 PMIDA 氧化反应试验的影响。

两组试验都用含 5wt%铂和 1wt%锡的催化剂（此催化剂用类似于实施例 18 中所述方法制备）进行。每组试验期间，所述 30 次试验中都使用同一催化剂。每次试验都在 300ml 反应器(由金属合金 HastelloyC 制成，Autoclave Engineers)中进行，使用 1.35g 催化剂（总反应质量的 0.75wt%）、21.8g PMIDA(总反应质量的 12.1wt%)、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 180g、压力 90psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 26 分钟内氧加料速度为 141ml/min，然后为 45ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在对照试验中，在所述 30 次试验之任一过程中都不向反应区加铈。另一组试验中，在第一次反应试验开始时向反应介质中加入 0.012g 氧化铈(III)。

图 3 对比所得甲酸浓度分布，图 5 对比所得甲醛浓度分布，图 6 对比所得 NMG 浓度分布。甚至在 30 次试验之后，向反应区内一次加铈也使甲

酸浓度降低 98%、甲醛浓度降低 50%、NMG 浓度降低 90%。

E. 向已在 132 次 PMIDA 氧化反应中使用过的 Pt/Fe/C 催化剂中加铋的影响

进行 14 次试验以确定使铋与用过的 Pt/Fe/C 催化剂混合的影响。此试验之前, 所述催化剂已用于催化 129 次 PMIDA 氧化反应。所述新鲜催化剂(即所述催化剂在前 129 次 PMIDA 氧化试验中使用之前)用类似于实施例 17 中所述方法制备, 含有 5wt% 铂和 0.5wt% 铁。

所述 14 次 PMIDA 氧化反应试验在 300ml 反应器(由金属合金 HastelloyC 制成, Autoclave Engineers)中进行, 使用 0.9g 废催化剂(0.5wt%)、21.8g PMIDA (12.1wt%)、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 180g、压力 90psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 26 分钟内氧加料速度为 141ml/min, 然后为 45ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在第 4 次试验开始时向反应区加入 0.012g 氧化铋(III)。

图 7 示出在第 4 次试验时加铋对甲酸、甲醛和 NMG 副产物生产的影响。

F. 向已在 30 次 PMIDA 氧化反应中使用过的 Pt/Sn/C 催化剂中加铋的影响

进行 11 次试验以确定使铋与用过的 Pt/Sn/C 催化剂混合的影响。所述催化剂预先已用于催化 30 次 PMIDA 氧化反应。所述新鲜催化剂(即所述催化剂在前 30 次 PMIDA 氧化试验中使用之前)用类似于实施例 18 中所述方法制备, 含有 5wt% 铂和 1wt% 锡。

所述 11 次 PMIDA 氧化反应试验在 300ml 反应器(由金属合金 HastelloyC 制成, Autoclave Engineers)中进行, 使用 1.35g 废催化剂(总反应质量的 0.75wt%)、21.8g PMIDA (总反应质量的 12.1wt%)、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 180g、压力 90psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 26 分钟内氧加料速度为 141ml/min, 然后为 45ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在第 4 次试验开始时向反应区加入 0.012g 氧化铋(III)。

图 8 示出在第 4 次试验时加铋对甲酸、甲醛和 NMG 副产物生产的影响。

G. 加铋对超过 100 次后续与所述催化剂接触的 PMIDA 氧化批料的影响

响

进行两组运转 125 次的试验以确定加铋对超过 100 次使用同一催化剂的后续氧化的影响。

两组试验都用含 5wt%铂和 1wt%锡的催化剂（此催化剂用类似于实施例 18 中所述方法制备）进行。每组试验期间，所有试验中都使用同一催化剂。所述反应在搅拌釜反应器中进行，使用 0.75wt%催化剂（基于总反应质量）、12.1wt%PMIDA（基于总反应质量）、压力 128psig、温度 100℃。每次试验的第一部分（每次试验的确切时间长短在 14.9 至 20.3 分钟内改变，较前的试验使用更接近 14.9 分钟的时间，较后的试验使用更接近 20.3 分钟的时间）的氧加料速度为每克总反应质量 1.3mg/min，然后为每克总反应质量 0.35mg/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。使每次试验的一部分反应产物蒸出，然后作用甲醛和甲酸源返回所述反应器在下次反应中起牺牲还原剂的作用。循环回反应器的甲醛和甲酸量分别在 100 至 330ppm 和 0 至 2300ppm（加入氧化铋（III）后的 25 次之后 0 至 200ppm 甲酸）的范围内。

在对照试验中，在所述 125 次试验之任一过程中都不向反应区加铋。另一组试验中，所述催化剂先用于催化 17 批 PMIDA。催化所述第 17 批之后，使所述催化剂基本上与反应产物分离，所得催化剂混合物移至催化剂储槽中，向所述催化剂混合物中加入 9.0mg 氧化铋（III）/g 催化剂。然后用所述催化剂催化后续 107 批 PMIDA 的氧化。

图 9 对比所得甲酸浓度分布，图 10 对比所得甲醛浓度分布，图 11 对比所得 NMG 浓度分布。甚至在 107 次试验之后，向所述催化剂混合物中一次加铋也使甲酸和 NMG 浓度降低约 90%。

实施例 21. 镉、镍、铜、钼、砷和锰作为补充促进剂的评价

进行 14 组单次氧化试验以确定向 PMIDA 氧化反应中一次加入氧化镉、氧化镍、碳酸铜、氧化钼、氧化砷、和氧化锰盐的影响。

所述试验用含 5wt%铂和 0.5wt%铁的催化剂进行。每组试验都在 1L 反应器（不锈钢制，Autoclave Engineers）中进行，使用 2.5g 催化剂（总反应质量的 0.5wt%）、60.5g PMIDA（总反应质量的 12.1wt%）、1000ppm

甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 500g、压力 110psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 392ml/min, 然后为 125ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在对照试验中, 不加金属。其它试验中, 向反应介质中加入如下金属:

试验 1 - 加入 0.034g (60ppm) 氧化镉 (CdO); 试验 2 - 加入 0.069g (120ppm) 氧化镉 (CdO); 试验 3 - 加入 0.038g (60ppm) 氧化镍 (NiO); 试验 34 - 加入 0.076g (120ppm) 氧化镍 (NiO); 试验 5 - 加入 0.052g (60ppm) 碳酸铜 (II) ($\text{CuCO}_2 \cdot (\text{OH})_2$); 试验 6 - 加入 0.104g (120ppm) 碳酸铜 (II) ($\text{CuCO}_2 \cdot (\text{OH})_2$); 试验 7 - 加入 0.052g (60ppm) 氧化钼 IV (MoO_2); 试验 8 - 加入 0.104g (120ppm) 氧化钼 IV (MoO_2); 试验 9 - 加入 0.040g (60ppm) 氧化砷 (III) (As_2O_3); 试验 10 - 加入 0.080g (120ppm) 氧化砷 (III) (As_2O_3); 试验 11 - 加入 0.043g (60ppm) 氧化锰 (III); 试验 12 - 加入 0.086g (120ppm) 氧化锰 (III); 试验 13 - 加入 0.046g (60ppm) 水合氧化砷 (V) ($\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); 试验 14 - 加入 0.092g (120ppm) 水合氧化砷 (V) ($\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

这些试验及对照试验的结果示于表 19 中。

表 19

试验号	1	2	3	4	5	6	7	8
所加金属	Cd0 (60ppm)	Cd0 (120ppm)	Ni0 (60ppm)	Ni0 (120ppm)	CuCO ₂ · (OH) ₂ (60ppm)	CuCO ₂ · (OH) ₂ (120ppm)	MoO ₂ (60ppm)	MoO ₂ (120ppm)
运转时间 (min)	42.4	57	55.4	55.1	64.3	67.2	62.9	54.4
草甘膦 (%) *	8.122	8.175	8.066	8.116	8.092	8.017	8.147	8.077
PMIDA (%) *	0.010	0.006	ND	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
CH ₂ O (%) *	0.063	0.068	0.043	0.043	0.105	0.087	0.057	0.076
HCO ₂ H (%) *	0.271	0.203	0.245	0.246	0.183	0.158	0.325	0.444
AMPA/MAMPA (%) *	0.056	0.081	0.046	0.046	0.070	0.148	0.051	0.054
NMG (%) *	0.025	0.014	0.018	0.019	0.024	0.004	0.016	0.020

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

“ND” 意指未检测

表 19 (续)

试验号	9	10	11	12	13	14	对照
所加金属	As ₂ O ₃ (60ppm)	As ₂ O ₃ (120ppm)	Mn ₂ O ₃ (120ppm)	Mn ₂ O ₃ (120ppm)	As ₂ O ₃ · 3H ₂ O (60ppm)	As ₂ O ₃ · 3H ₂ O (120ppm)	
运转时间 (min)	73.5	60.5	56.9	57	56.6	65.1	63
草甘膦 (%) *	7.889	7.878	7.668	7.644	8.274	8.409	8.198
PMIDA (%) *	0.101	0.396	0.002	ND	0.003	0.000	0.003
CH ₂ O (%) *	0.562	0.851	0.076	0.104	0.045	0.048	0.041
HCO ₂ H (%) *	0.365	0.541	0.256	0.299	0.239	0.208	0.271
AMPA/MAMPA (%) *	0.085	0.066	0.113	0.094	0.057	0.060	0.055
NMG (%) *	0.330	0.348	0.018	0.039	0.013	0.008	0.015

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

“ND” 意指未检测

实施例 22. 银、铈、和钴作为补充促进剂的评价

进行 9 组单次氧化试验以确定向 PMIDA 氧化反应中一次加入碲、氧化银、氧化铈、氧化钴、和氧化铋盐的影响。

所述试验用含 5wt%铂和 0.5wt%铁的催化剂进行。每组试验都在 300ml 反应器（由金属合金 HastelloyC 制成，Autoclave Engineers）中进行，使用 0.9g 催化剂（总反应质量的 0.5wt%）、21.8g PMIDA（总反应质量的 12.1wt%）、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 180g、压力 90psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 141ml/min，然后为 45ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在对照试验中，不加金属。其它试验中，向反应介质中加入如下金属：

试验 1 - 加入 0.013g (60ppm) 氧化银 (Ag_2O)；试验 2 - 加入 0.013g (60ppm) 氧化铈 (CeO_2)；试验 3 - 加入 0.027g (120ppm) 氧化铈 (CeO_2)；试验 4 - 加入 0.015g (60ppm) 氧化钴 (Co_3O_4)；试验 5 - 加入 0.030g (120ppm) 氧化钴 (Co_3O_4)；试验 6 - 加入 60ppm 碲；试验 7 - 加入 120ppm 碲；试验 8 - 加入 0.0616g (60ppm) H_3BO_3 ；和试验 9 - 加入 0.1232g (120ppm) H_3BO_3 。

结果（除无效的试验 1 之外）示于表 20 中。

表 20

试验号	2	3	4	5	6	7	8	9	对照
所加金属	CeO ₂ (60ppm)	CeO ₂ (120ppm)	Co ₃ O ₄ (60ppm)	Co ₃ O ₄ (120ppm)	Te (60ppm)	Te (120ppm)	H ₃ BO ₃ (60ppm)	H ₃ BO ₃ (120ppm)	
运转时间 (min)	45.7	44	43.7	44.6	29.4	29.5	47.8	44.6	44.5
草甘膦 (%) [*]	6.529	8.030	8.042	8.055	7.765	7.738	7.926	7.906	8.070
PMIDA (%) [*]	0.055	0.232	0.134	0.207	0.012	0.009	0.090	0.120	0.127
CH ₂ O (%) [*]	0.071	0.072	0.085	0.093	0.783	0.810	0.070	0.074	0.065
HCO ₂ H (%) [*]	0.409	0.432	0.422	0.438	0.039	0.040	0.261	0.314	0.334
AMPA/MAMPA (%) [*]	0.035	0.030	0.033	0.033	0.061	0.062	0.037	0.035	0.031
NMG (%) [*]	0.031	0.028	0.032	0.034	0.050	0.053	0.024	0.026	0.031

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

“ND” 意指未检测

实施例 23. 钛作为补充促进剂的评价

进行 4 组单次氧化试验以确定向 PMIDA 氧化反应中一次加入氧化钛盐的影响。

所述试验用含 5wt% 铂和 0.5wt% 铁的催化剂进行。每组试验都在 300ml 反应器（由金属合金 HastelloyC 制成，Autoclave Engineers）中进行，使用 0.9g 催化剂（总反应质量的 0.5wt%）、21.8g PMIDA（总反应质量的 12.1wt%）、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 180g、压力 90psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 141ml/min，然后为 45ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在对照试验中，不加金属。其它试验中，向试验 1 的反应介质中加入 0.018g (60ppm) 氧化钛 (IV) (TiO_2)，试验 2 的反应介质中加入 0.036g (120ppm) 氧化钛 (IV) (TiO_2)。这些试验以及对照试验的结果示于表 21 中。

表 21

试验号	1	2	对照
所加金属	TiO_2 (60ppm)	TiO_2 (120ppm)	
运转时间 (min)	38.8	36.8	44.5
草甘膦 (%) *	7.812	7.787	8.070
PMIDA (%) *	0.503	0.670	0.127
CH_2O (%) *	0.071	0.079	0.065
HCO_2H (%) *	0.463	0.513	0.334
AMPA/MAMPA (%) *	0.027	0.027	0.031
NMG (%) *	0.023	0.026	0.031

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

“ND” 意指未检测

实施例 24. 钒、镓、铌、钽、硒和锑作为补充促进剂的评价

进行 13 组单次氧化试验以确定向 PMIDA 氧化反应中一次加入氧化钒、氧化镓、氧化铌、氧化钽、氧化硒、和氧化锑盐的影响。

所述试验用含 5wt% 铂和 0.5wt% 铁的催化剂进行。每组试验都在 300ml 反应器（由金属合金 HastelloyC 制成，Autoclave Engineers）中进行，

使用 0.9g 催化剂 (总反应质量的 0.5wt%)、21.8g PMIDA (总反应质量的 12.1wt%)、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 180g、压力 90psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 141ml/min, 然后为 45ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在对照试验中, 不加金属。其它试验中, 向反应介质中加入如下金属:

试验 1 - 加入 0.019g (60ppm) 氧化钒 (V_2O_5); 试验 2 - 加入 0.039g (120ppm) 氧化钒 (V_2O_5); 试验 3 - 加入 0.015g (60ppm) 氧化镓 (Ga_2O_3); 试验 4 - 加入 0.029g (120ppm) 氧化镓 (Ga_2O_3); 试验 5 - 加入 0.015g (60ppm) 氧化铌 (Nb_2O_5); 试验 6 - 加入 0.031g (120ppm) 氧化铌 (Nb_2O_5); 试验 7 - 加入 0.013g (60ppm) 氧化钽 (Ta_2O_5); 试验 8 - 加入 0.026g (120ppm) 氧化钽 (Ta_2O_5); 试验 9 - 加入 0.015g (60ppm) 氧化硒 (SeO_2); 试验 10 - 加入 0.030g (120ppm) 氧化硒 (SeO_2); 试验 11 - 加入 0.013g (60ppm) 氧化锑 (Sb_2O_3); 试验 12 - 加入 0.026g (120ppm) 氧化锑 (Sb_2O_3)。

这些试验以及对照试验的结果示于表 22 中。

表 22

试验号	1	2	3	4	5	6	7	8
所加金属	V_2O_5 (60ppm)	V_2O_5 (120ppm)	Ga_2O_3 (60ppm)	Ga_2O_3 (120ppm)	Nb_2O_5 (60ppm)	Nb_2O_5 (120ppm)	Ta_2O_5 (60ppm)	Ta_2O_5 (120ppm)
运转时间 (min)	41.1	35.9	39.3	41.5	43.8	42.8	42.6	41.0
草甘膦 (%) *	7.200	6.981	8.082	8.127	8.170	8.252	8.116	7.989
PMIDA (%) *	0.086	0.264	0.326	0.302	0.221	0.191	0.303	0.380
CH_2O (%) *	0.153	0.172	0.080	0.076	0.074	0.068	0.079	0.084
HCO_2H (%) *	0.552	0.579	0.483	0.448	0.421	0.411	0.438	0.461
AMPA/MAMPA (%) *	0.214	0.252	0.028	0.030	0.032	0.030	0.029	0.029
NMG (%) *	0.080	0.117	0.033	0.030	0.032	0.032	0.034	0.036

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

“ND” 意指未检测

表 22 (续)

试验号	9	10	11	12	对照
所加金属	SeO ₂ (60ppm)	SeO ₂ (120ppm)	Sb ₂ O ₃ (60ppm)	Sb ₂ O ₃ (120ppm)	
运转时间 (min)	84	61.4	58.1	61.2	43.0
草甘膦 (%) *	3.705	2.848	8.096	8.191	8.076
PMIDA (%) *	1g. peak	1g. peak	0.020	0.201	0.251
CH ₂ O (%) *	0.268	0.300	0.011	0.016	0.083
HCO ₂ H (%) *	0.434	0.523	0.068	0.039	0.441
AMPA/MAMPA (%) *	0.035	0.022	0.054	0.054	0.031
NMG (%) *	0.032	0.025	0.003	0.007	0.030

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

“ND” 意指未检测

实施例 25. 镧、铼、和钌作为补充促进剂的评价

进行 6 组单次氧化试验以确定向 PMIDA 氧化反应中一次加入氧化镧、氧化铼、和氧化钌盐的影响。

所述试验用含 5wt% 铂和 0.5wt% 铁的催化剂进行。每组试验都在 300ml 反应器 (由金属合金 HastelloyC 制成, Autoclave Engineers) 中进行, 使用 0.9g 催化剂 (总反应质量的 0.5wt%)、21.8g PMIDA (总反应质量的 12.1wt%)、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 180g、压力 90psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 141ml/min, 然后为 45ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在对照试验中, 不加金属。其它试验中, 向反应介质中加入如下金属:

试验 1 - 加入 0.013g (60ppm) 氧化镧 (La₂O₃); 试验 2 - 加入 0.025g (120ppm) 氧化镧 (La₂O₃); 试验 3 - 加入 0.013g (60ppm) 氧化铼 (ReO₂); 试验 4 - 加入 0.025g (120ppm) 氧化铼 (ReO₂); 试验 5 - 加入 0.014g (60ppm) 氧化钌 (RuO₂); 试验 6 - 加入 0.028g (120ppm) 氧化钌 (RuO₂)。结果示于表 23 中。

表 23

试验号	1	2	3	4	5	6	对照
所加金属	La ₂ O ₃ (60ppm)	La ₂ O ₃ (120ppm)	ReO ₂ (60ppm)	ReO ₂ (120ppm)	RuO ₂ (60ppm)	RuO ₂ (120ppm)	
运转时间 (min)	58.2	44	43.7	48.7	43.5	44.1	44.5
草甘膦 (%) [*]	7.960	8.041	8.120	7.921	7.939	7.978	8.070
PMIDA (%) [*]	0.235	0.208	0.268	0.245	0.193	0.193	0.127
CH ₂ O (%) [*]	0.082	0.089	0.073	0.061	0.070	0.063	0.065
HCO ₂ H (%) [*]	0.356	0.350	0.391	0.376	0.417	0.395	0.334
AMPA/MAMPA (%) [*]	0.040	0.041	0.035	0.036	0.034	0.036	0.031
NMG (%) [*]	0.034	0.037	0.028	0.028	0.029	0.027	0.031

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

“ND” 意指未检测

实施例 26. 两种补充促进剂的影响

进行 16 次氧化试验以确定加入两种补充促进剂（铋然后碲）用于 PMIDA 氧化反应的作用。

所述试验用含 5wt% 铂和 0.5wt% 铁的催化剂进行。每组试验都在 1L 反应器（不锈钢制成，Autoclave Engineers）中进行，使用 3.75g 催化剂（总反应质量的 0.75wt%）、60.5g PMIDA（总反应质量的 12.1wt%）、500ppm 甲醛、500ppm 甲酸、总反应质量 500g、压力 135psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 468ml/min，然后为 125ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。在对照试验中，不加作为补充促进剂的金属。

加补充促进剂中，向第一次反应中加载 0.034g (60ppm) Bi_2O_3 。第 6 次反应试验之后，向反应器中加载 0.0375g (60ppm) Te(IV)O_2 ，评价剩余 10 次试验。所述试验的氧化结果示于表 24 中。如图 12 和 13 中所示，加入第二种补充促进剂 Te 使完成所述 PMIDA 氧化的时间缩短，并使溶液中贵金属量减少。因此，使用第二种补充促进剂有利于提高 PMIDA 氧化的速率和减少所述催化剂中贵金属的沥滤量。

表 24

试验号	运转时间 (min)	草甘膦 (%) [*]	PMIDA (%) [*]	CH ₂ O (%) [*]	HCO ₂ H (%) [*]	AMPA/MAMPA (%) [*]	NMG (%) [*]
1	37.4	7.776	0.018	0.016	0.039	0.127	0.000
2	37.6	8.452	0.014	0.015	0.037	0.104	0.000
3	45	8.382	0.008	0.016	0.038	0.122	0.000
4	40.4	8.460	0.006	0.019	0.042	0.123	0.000
5	44.8	8.399	0.007	0.015	0.040	0.088	0.000
6	26.7	8.459	0.023	0.533	0.131	0.058	0.073
7	27.2	8.326	0.000	0.445	0.070	0.068	0.039
8	26	8.258	0.000	0.386	0.057	0.071	0.031
9	27.8	8.274	0.014	0.599	0.059	0.057	0.037
10	26.6	8.294	0.000	0.435	0.054	0.069	0.029
11	26.3	8.224	0.015	0.408	0.059	0.062	0.036
12	26.4	8.270	0.013	0.389	0.055	0.066	0.033
13	28.6	8.279	0.023	0.462	0.056	0.049	0.043
14	27.5	8.314	0.015	0.412	0.053	0.061	0.037
15	27.8	8.243	0.020	0.454	0.052	0.060	0.042
16	27.4	8.294	0.016	0.430	0.055	0.063	0.042

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

实施例 27. 掺 Bi 催化剂的 CO 化学吸附的对比

用 CO 化学吸附的测量研究上述实施例中所用 5%Pt/0.5%Fe/碳催化剂的几个试样以确定活性部位的数量。所分析的催化剂试样取自 PMIDA 氧化反应。所述催化剂试样已在加入铋补充促进剂的情况下预先在 6 至 35 次反应循环中使用。在不加 Bi 的情况下运转 6 次的相同催化剂试样用作参考试样。

用 Micromeritics ASAP2010C 静态化学吸附仪收集吸附体积对压力的数据以确定 μmol 被吸附的 CO 和分散。用 Mettler AT261 分析天平称出催化剂试样的重量。在所述化学吸附试验中使用约 0.2500gm 试样。用标准的 10mm I.D. 流通试管保持所述试样，利用石英毛限制试样移动。分析前使试样在真空下于 150℃ 脱气过夜。用超高纯度的氮气作回填气。这些试样的分析用来自 Micromeritics 的 ASAP 2010 unit 2 气体化学吸附仪进行。

表 25. 评价方法

任务	气体	温度	保持时间
流动	He	RT 至 150@5℃/min	30
流动	He	120 至 300@20℃/min	5
抽空		30℃	15
泄漏试验		30℃	
抽空		30℃	15
流动	H ₂	30 至 150@10℃/min	15
抽空		150℃	10
抽空		150 至 300@20℃/min	30
泄漏试验		30℃	
抽空		30℃	30
分析	CO	30℃	

表 26. 5%Pt/0.5%Fe 化学吸附结果

试验 ID	C0 化学吸附 ($\mu\text{mol C0/gm 催化剂}$)	分散 (%)
6 次试验无 Bi	19.6	7.6
6 次试验有 Bi	7.6	3.0
20 次试验有 Bi	11.8	4.6
35 次试验有 Bi	7.5	2.9

所述 C0 化学吸附结果显示：与未用 Bi 处理的试样相比，用 Bi 处理的试样中吸附量降低。所述 Bi 处理的试样有低至 $7.5\mu\text{mol C0/gm 催化剂}$ 的 C0 化学吸附。所述未处理的试样有 $19.6\mu\text{mol C0/gm 催化剂}$ 的 C0 化学吸附。

实施例 28. 同时加入两种补充促进剂的影响

进行 7 组单次氧化试验以确定同时加入两种补充促进剂（铋和碲）用于 PMIDA 氧化反应的作用。

所述试验用含 5wt% 铂和 0.65wt% 铁的催化剂进行。试验都在 1L 反应器（不锈钢制成，Autoclave Engineers）中进行，使用 2.5g 催化剂（总反应质量的 0.5wt%）、60.5g PMIDA（总反应质量的 12.1wt%）、1000ppm 甲醛、5000ppm 甲酸、总反应质量 500g、压力 110psig、温度 100°C 、搅拌速率 900rpm。前 22 分钟内氧加料速度为 392ml/min，然后为 125ml/min 直至所述 PMIDA 基本上耗尽。

试验包括如下向反应介质中加补充促进剂：

1. 试验 1 中不加补充促进剂以建立使用上述催化剂的基线；
2. 试验 2 中加入 0.0075g (12ppm) 二氧化碲；
3. 试验 3 中加入 0.0075g (12ppm) 二氧化碲和 0.0067g (12ppm) 氧化铋；
4. 试验 4 中加入 0.015g (24ppm) 二氧化碲；
5. 试验 5 中加入 0.015g (24ppm) 二氧化碲和 0.0067g (12ppm) 氧化铋；
6. 试验 6 中加入 0.030g (48ppm) 二氧化碲；

7. 试验 7 中加入 0.030g (48ppm) 二氧化碲和 0.0067g (12ppm) 氧化铋。

结果示于表 27 中。

表 27

试验号	运转时间 (min)	草甘膦 (%) [*]	PMIDA (%) [*]	CH ₂ O (%) [*]	HCO ₂ H (%) [*]	AMPA/MAMPA (%) [*]	NMG (%) [*]
1	38.3	8.030	0.014	0.043	0.437	0.042	0.031
2	64.9	8.270	0.014	0.041	ND	0.065	0.005
3	64.3	7.920	0.017	0.030	ND	0.067	ND
4	42.7	8.130	0.021	0.465	0.057	0.084	0.055
5	35.3	7.790	0.008	0.504	0.052	0.072	0.039
6	37.4	8.160	0.011	0.553	0.073	0.097	0.073
7	30	8.140	0.029	0.560	0.065	0.127	0.047

* (质量 ÷ 总反应质量) × 100%

“ND” 意指未检测

实施例 29. 补充促进剂对甲酸和甲醛的催化氧化的影响

进行两组单次氧化试验以确定补充促进剂用于甲酸和甲醛的含水液流的催化氧化的作用。

所述试验用含 5wt% 铂和 0.5wt% 铁的催化剂进行。试验在 300ml 反应器 (由金属合金 HastelloyC 制成, Autoclave Engineers) 中进行, 使用 0.28g 催化剂、5800ppm 甲醛、3800ppm 甲酸、总反应质量 180g、压力 100psig、温度 100℃、搅拌速率 900rpm。氧加料速度为 100ml/min。

试验由三组单次氧化试验组成, 每次 35 分钟。收集试样用于分析。第一组试验中, 在不加补充促进剂的情况下使所述甲酸和甲醛水溶液催化氧化以建立基线。第二组试验中, 加入 30ppm 铋作为补充促进剂, 第三组试验中加入 30ppm 碲作为补充促进剂。加入铋和碲导致甲酸和甲醛破坏的对比示于图 14、15、16 和 17 中。

本发明不限于上述实施方案, 可有多种改变。以上优选实施方案的描

述只是要使本领域技术人员了解本发明、其原理、及其实际应用，以使本领域技术人员可以不同形式应用本发明，如最适合于特定用途的要求。

本说明书（包括以下权利要求书）中所用措词“包括”或“包含”，除非上下文中另有要求，均根据基本的和清楚的理解使用那些词，应包括一切在内地而非排除地解释它们，申请人想要在解释本说明书中均如此解释那些词。

图1

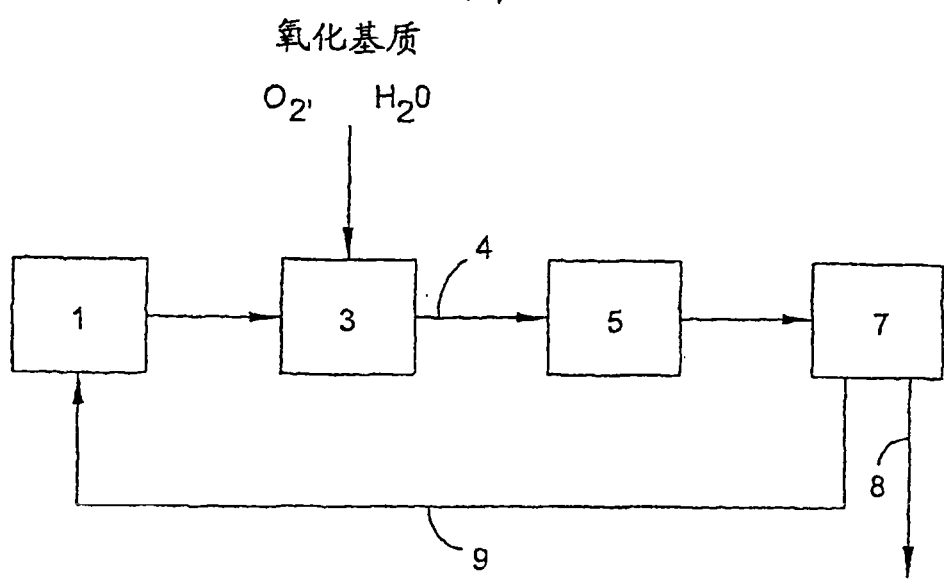
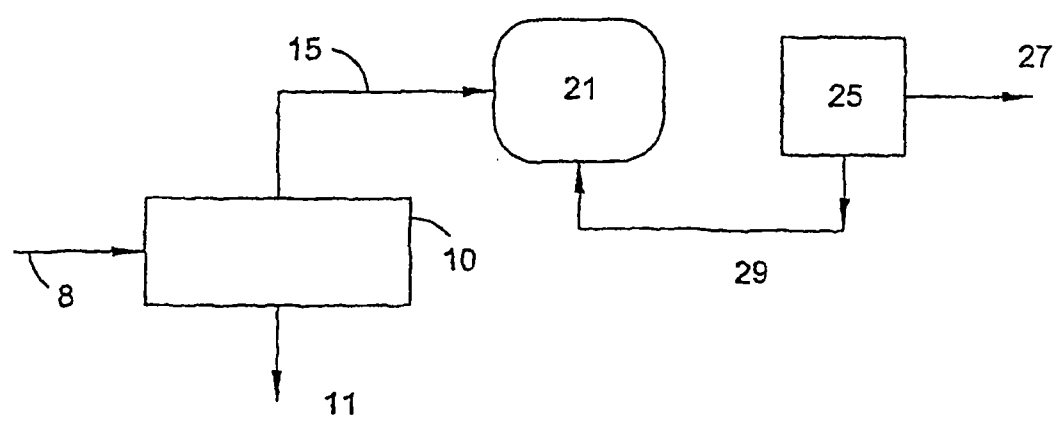
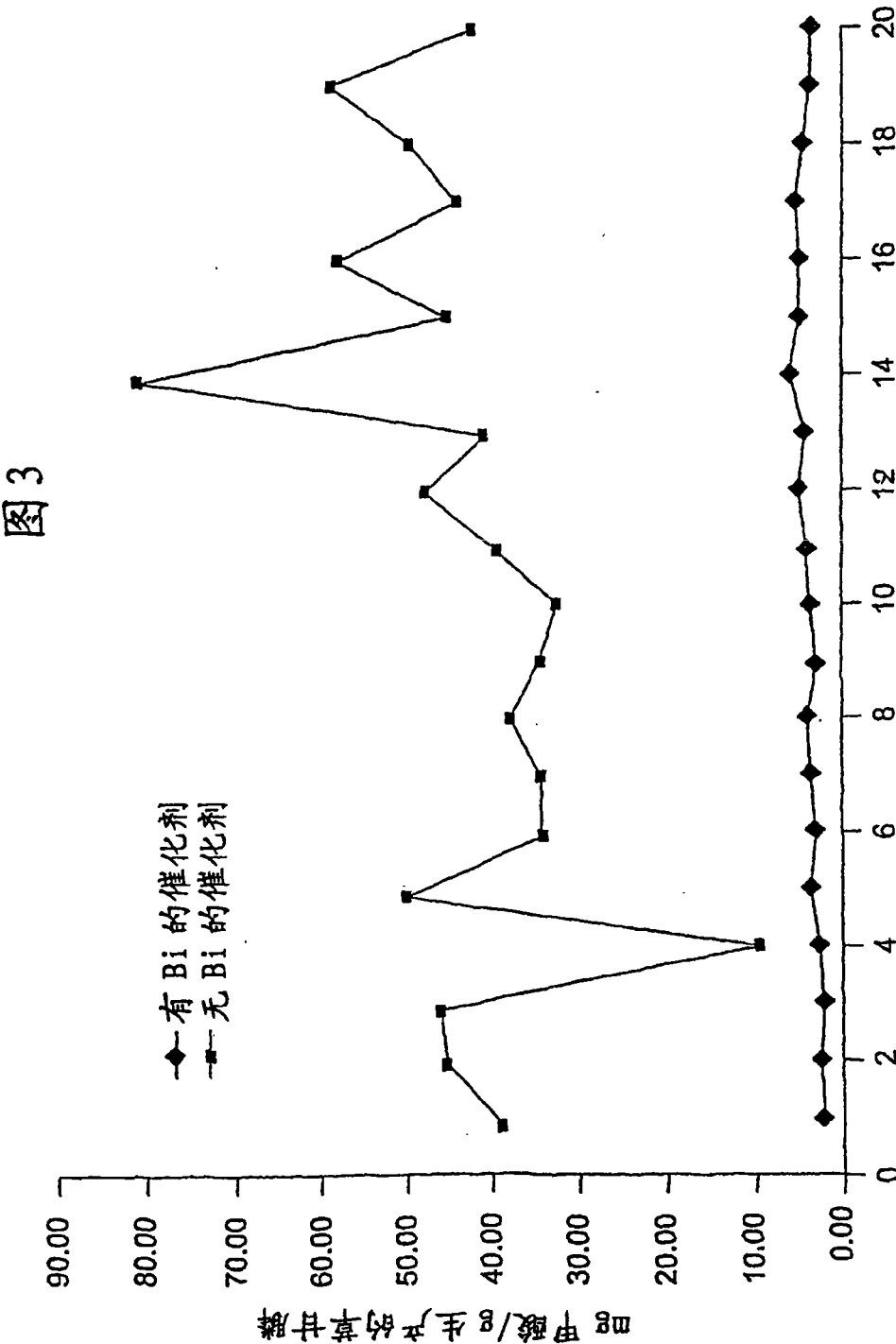
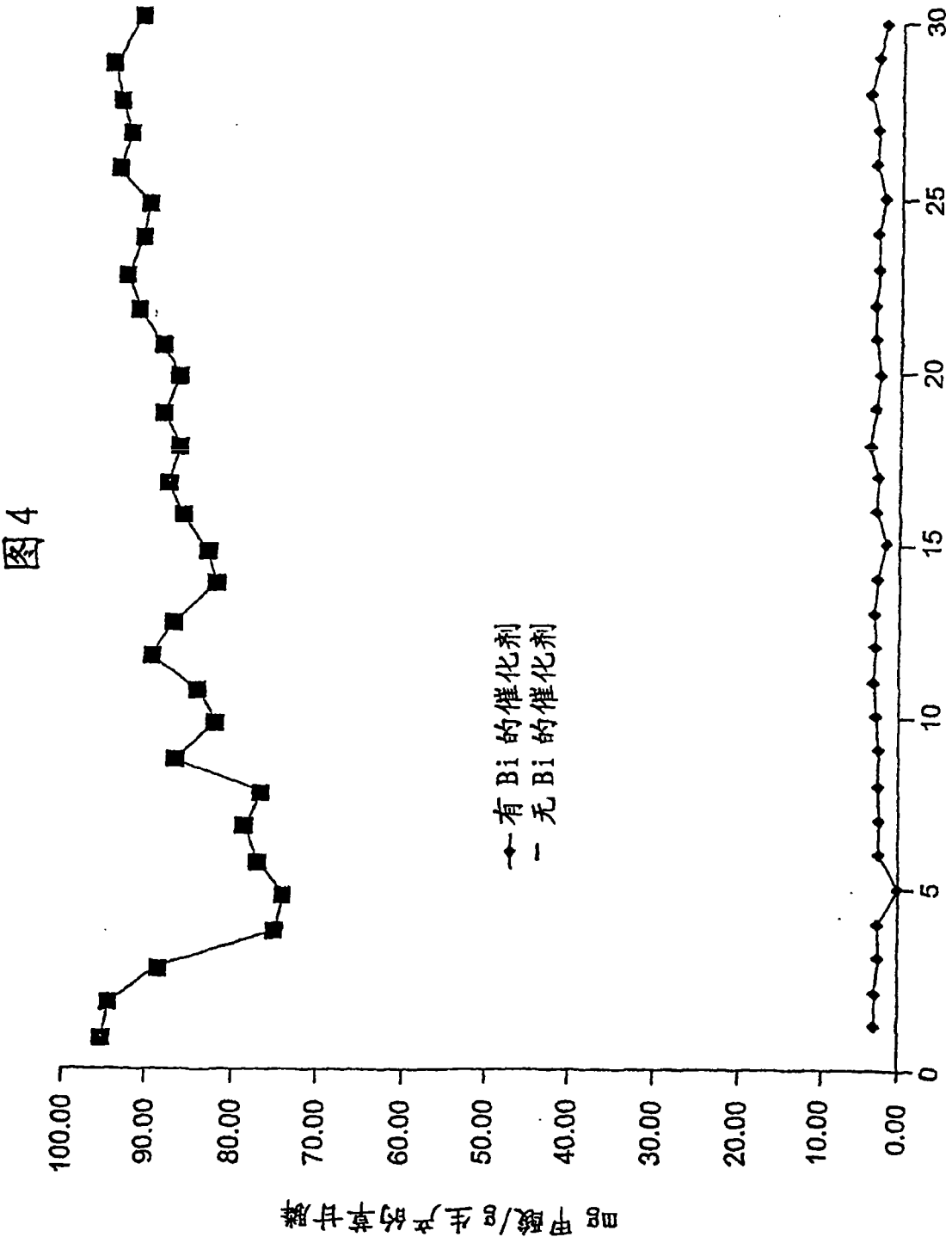


图2







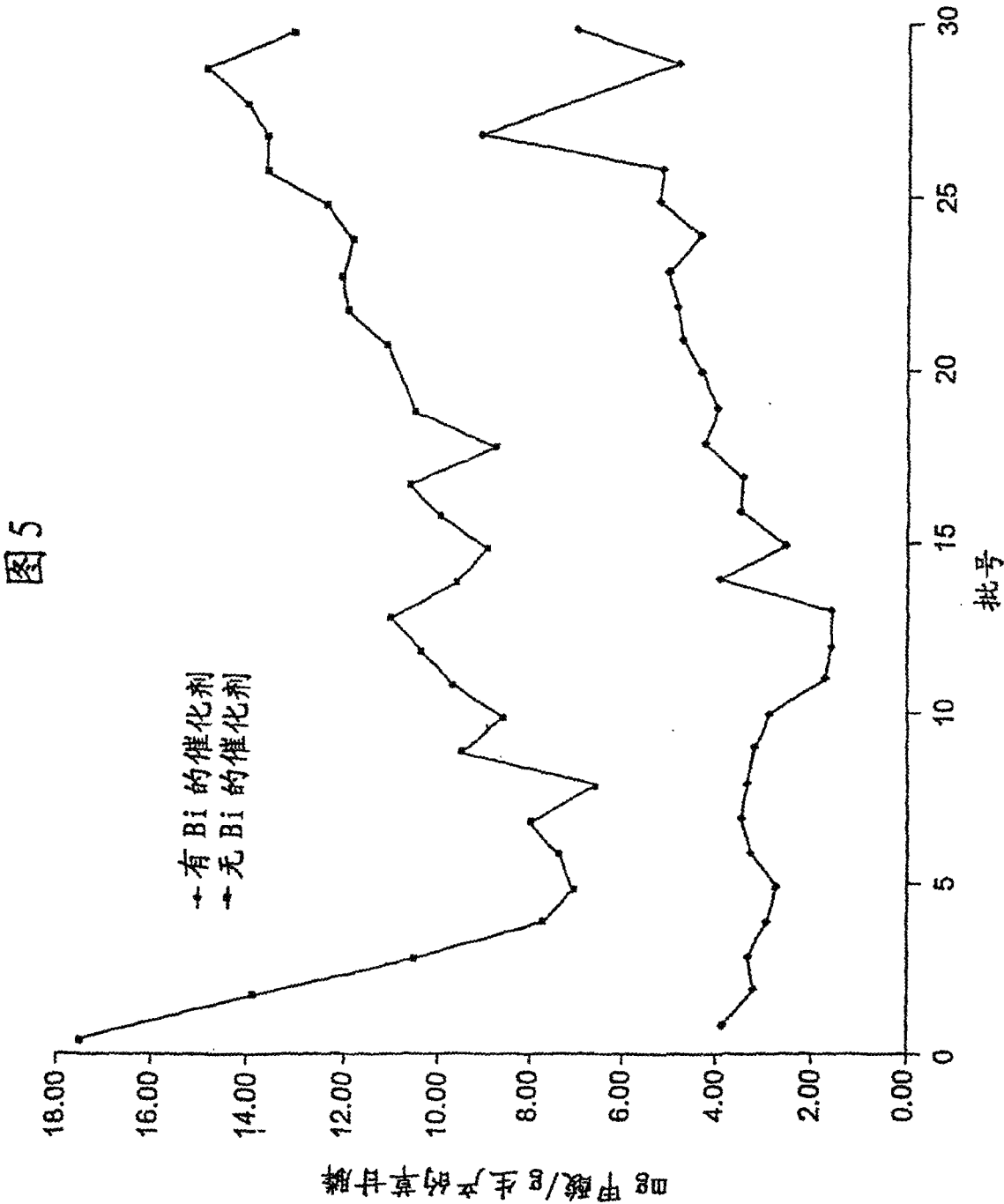
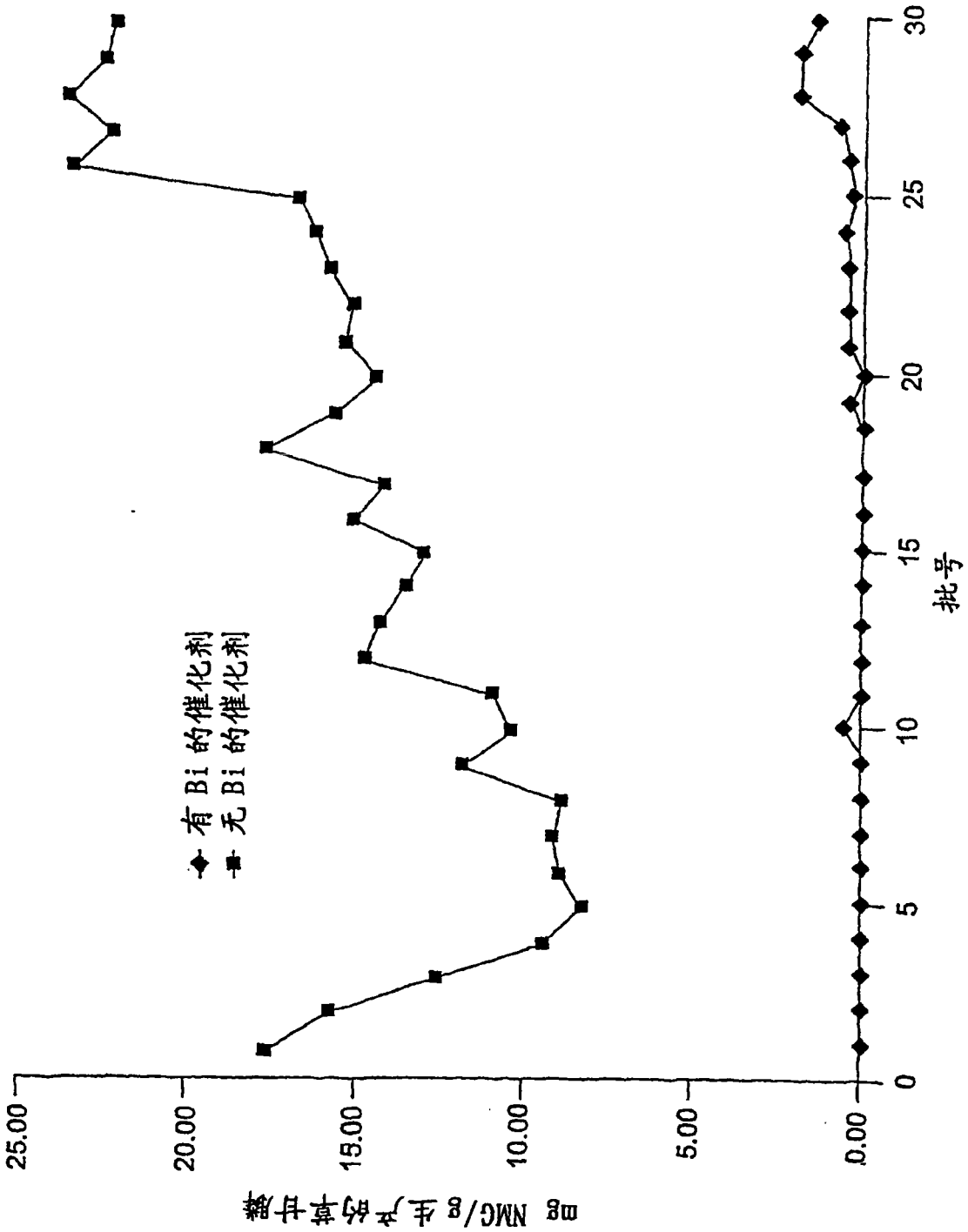
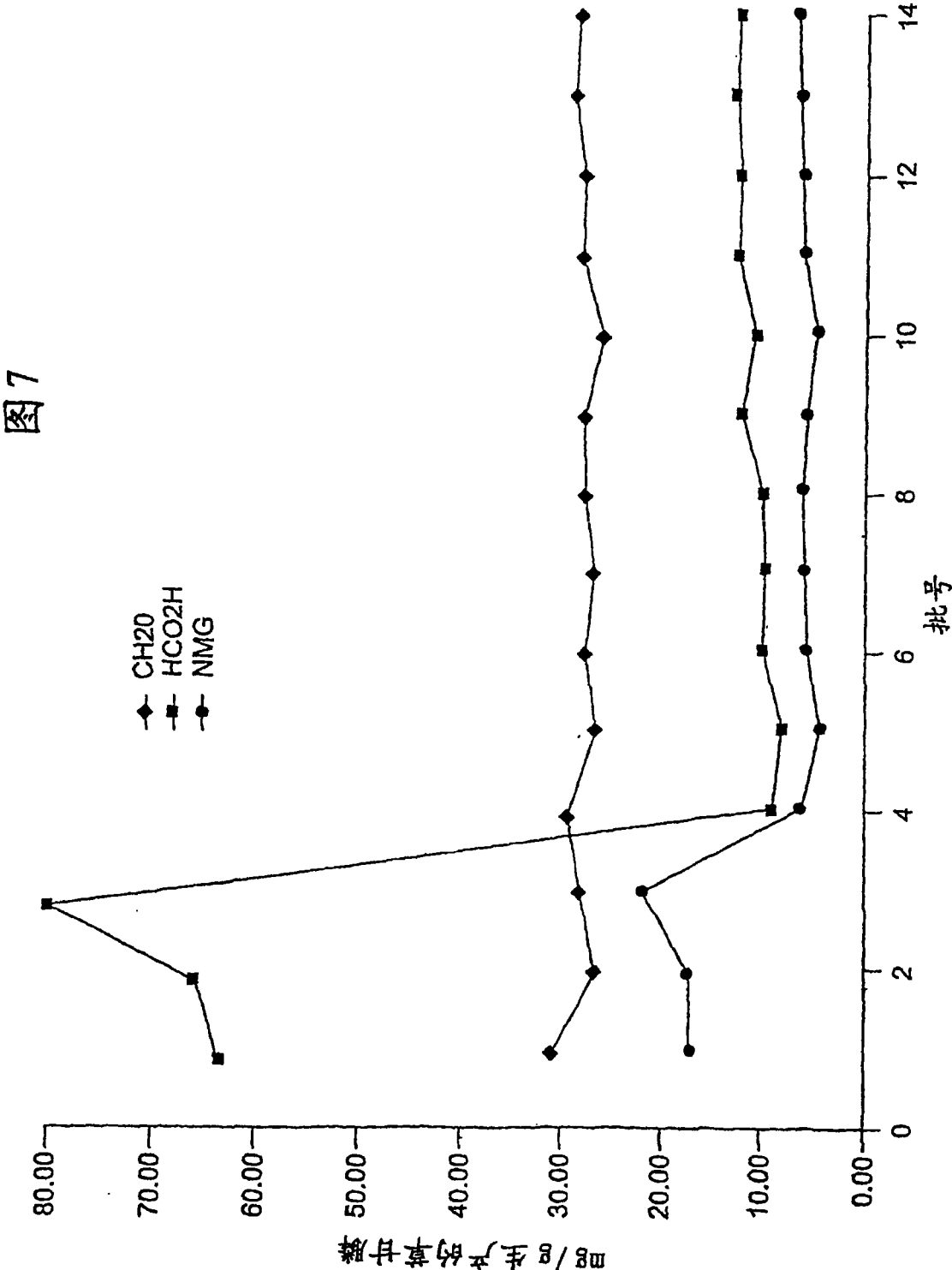


图6





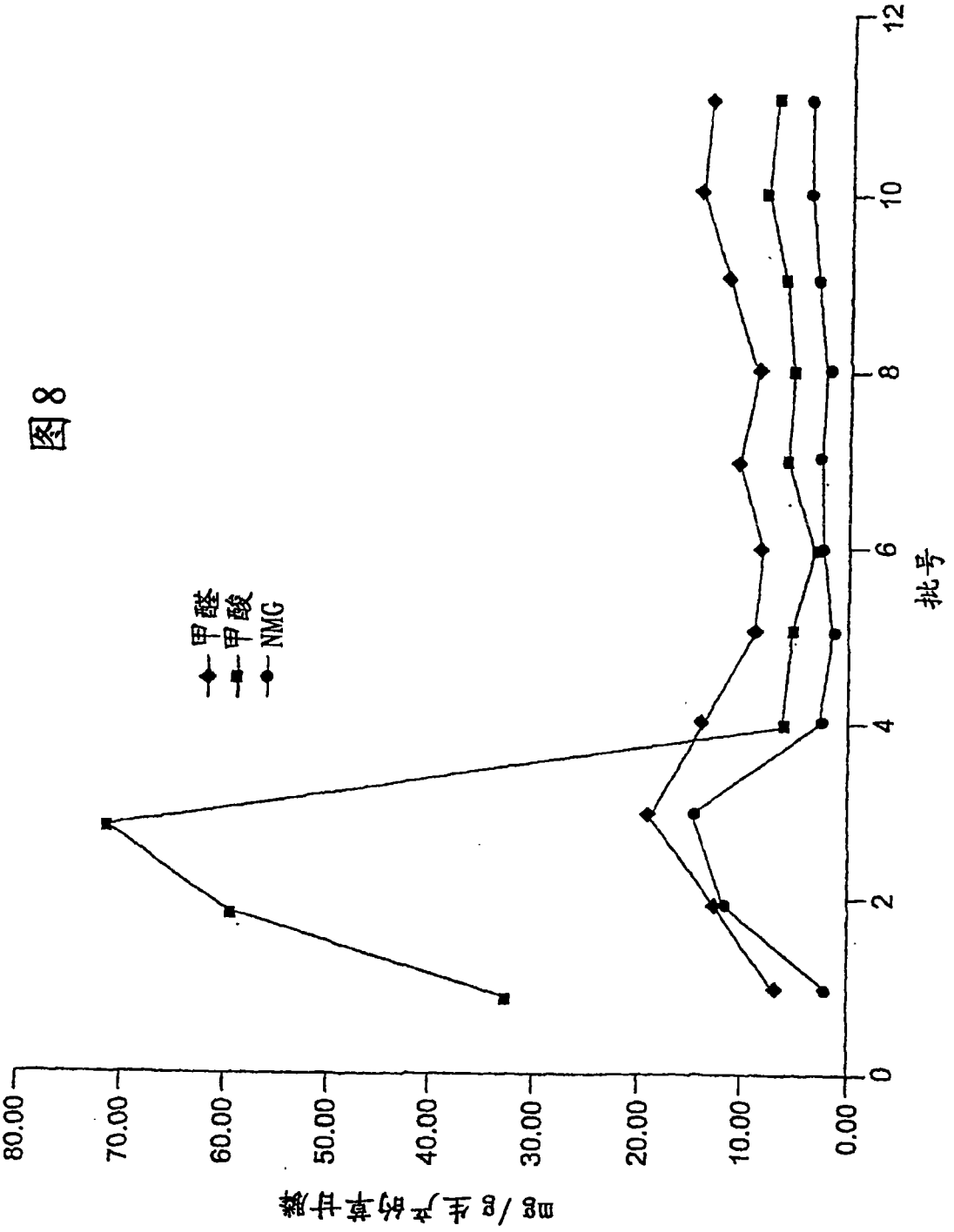
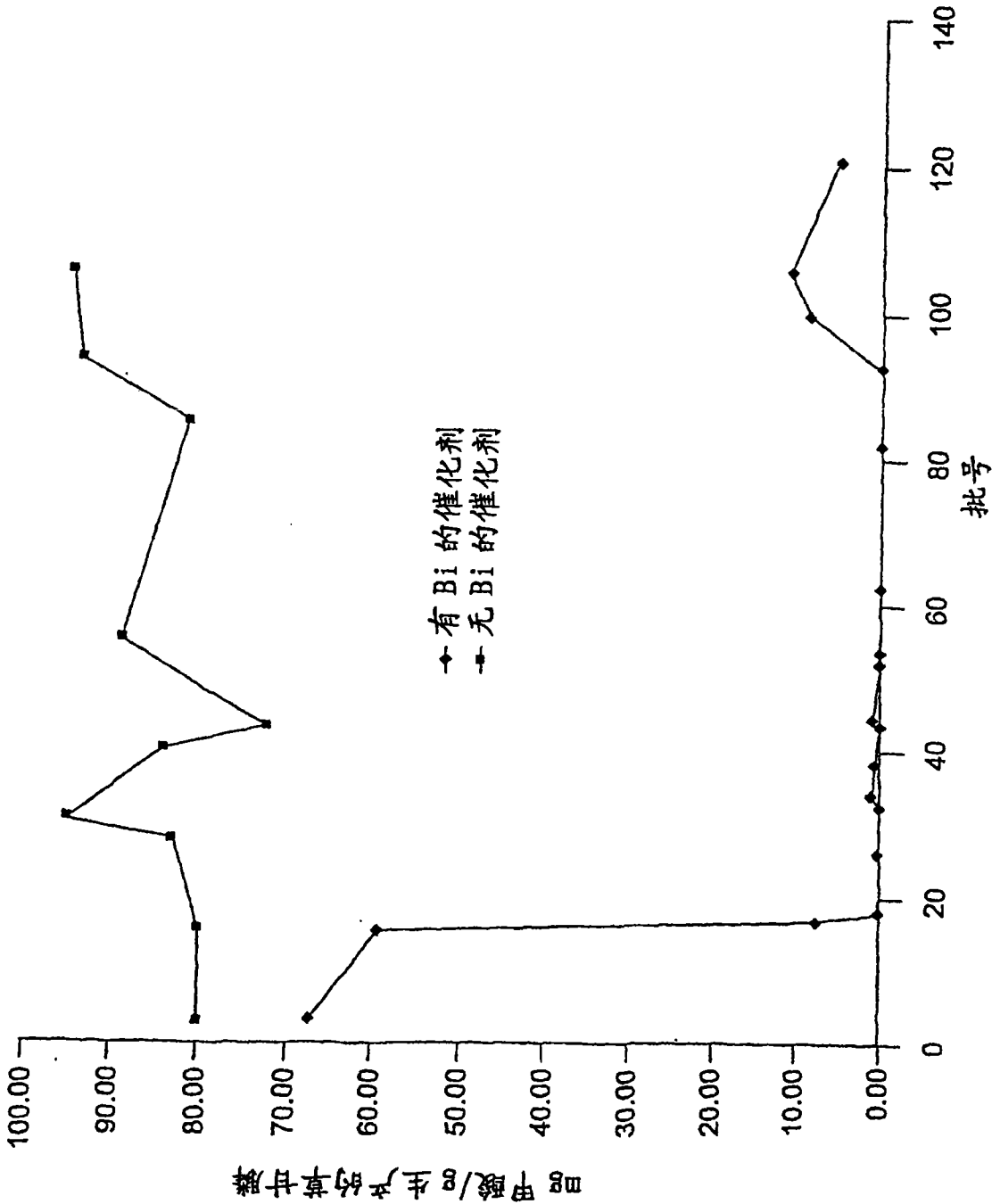


图9



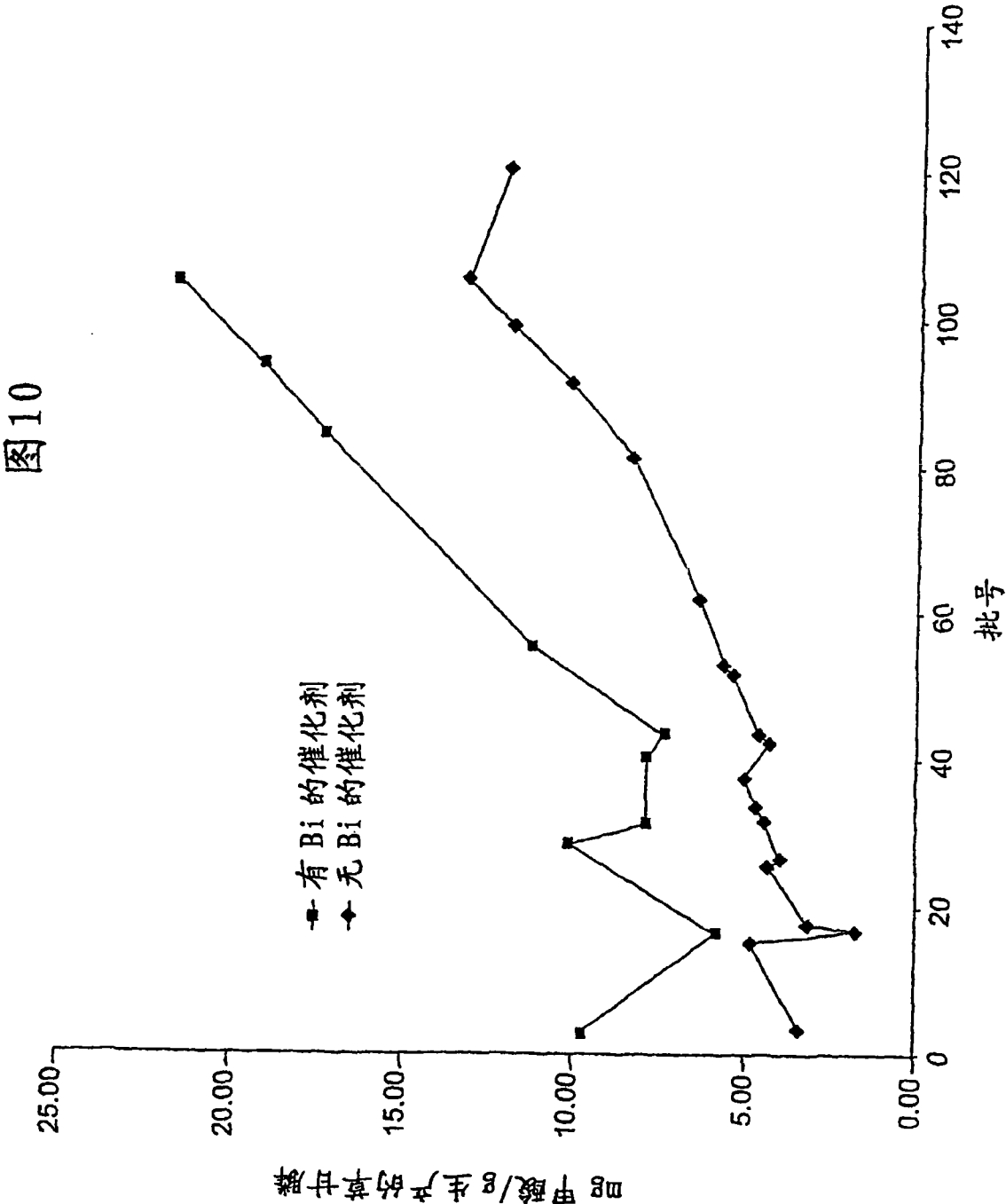


图11

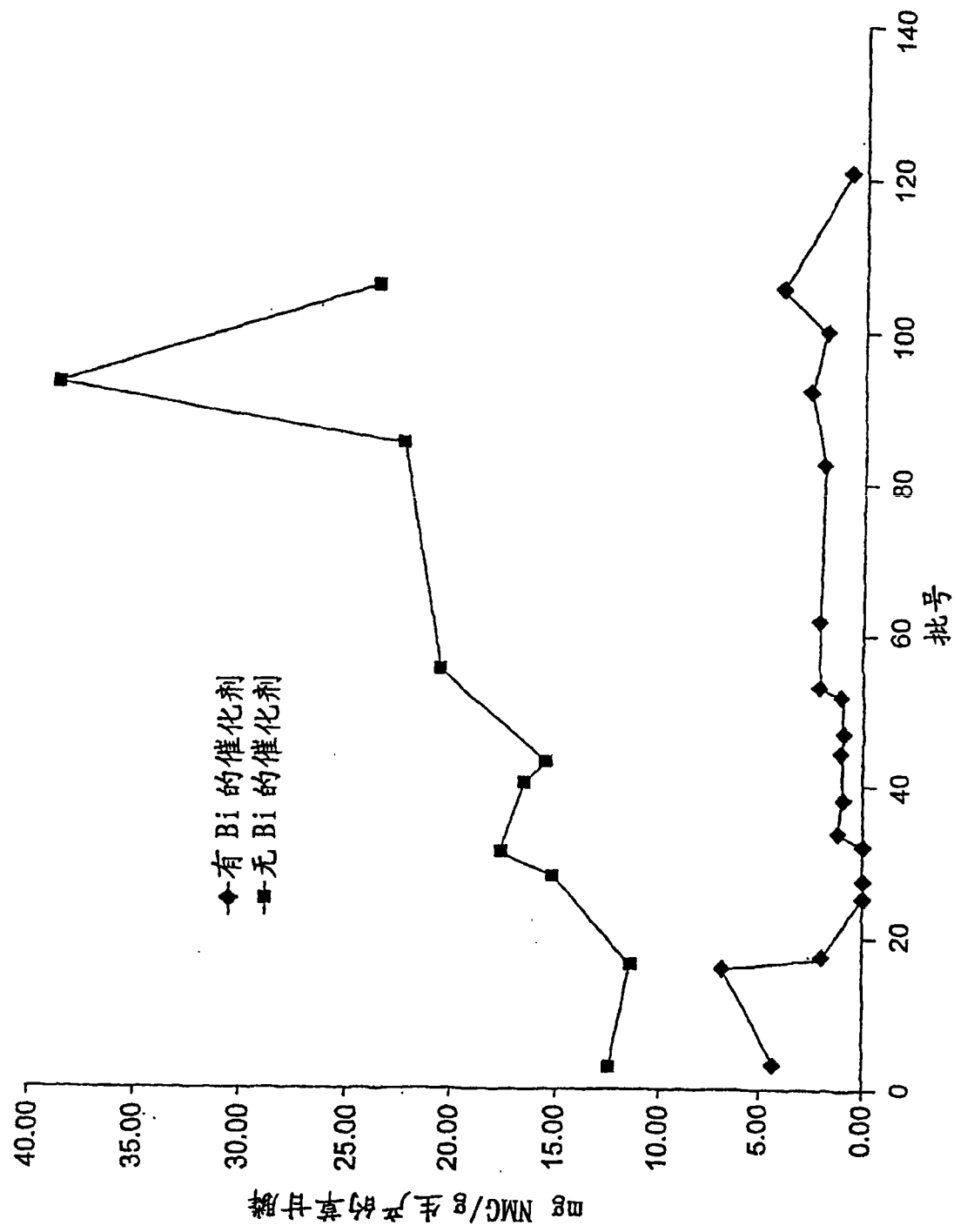


图12

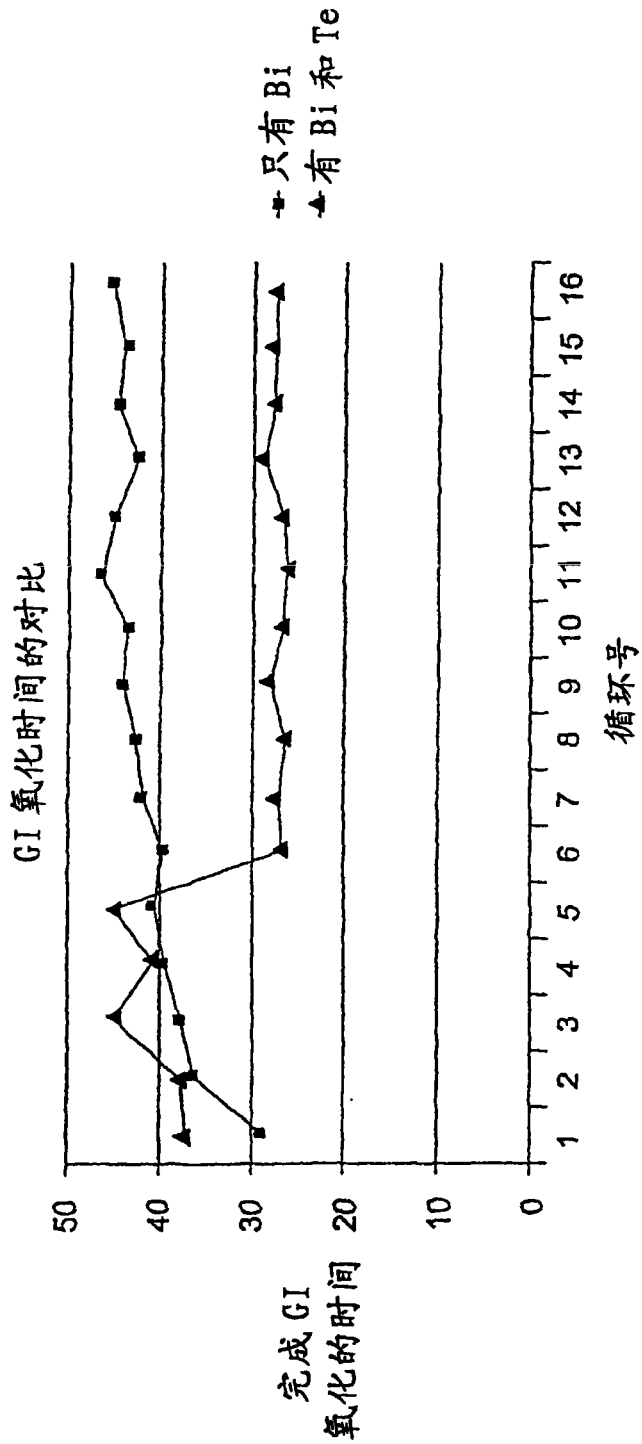
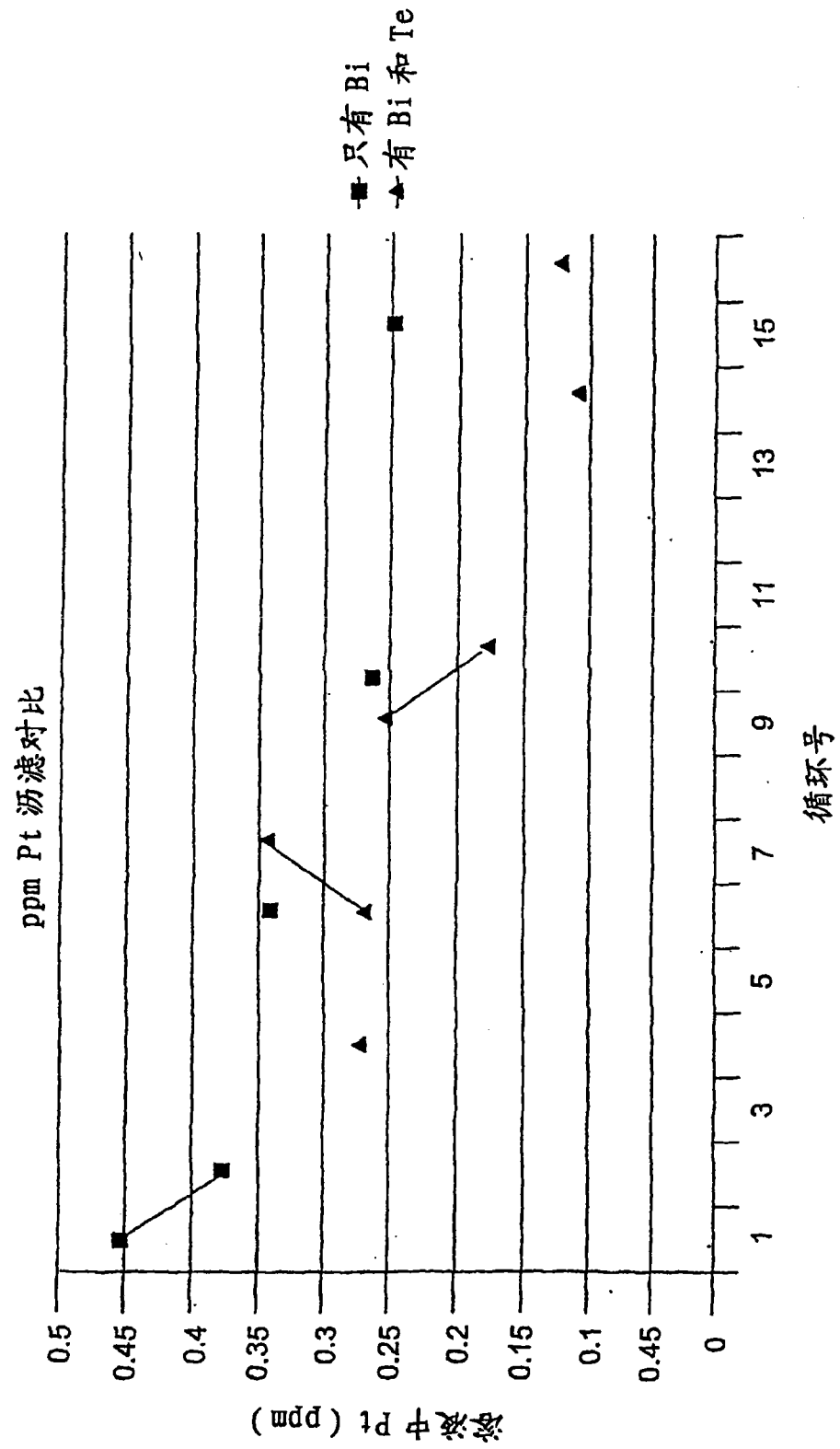


图13



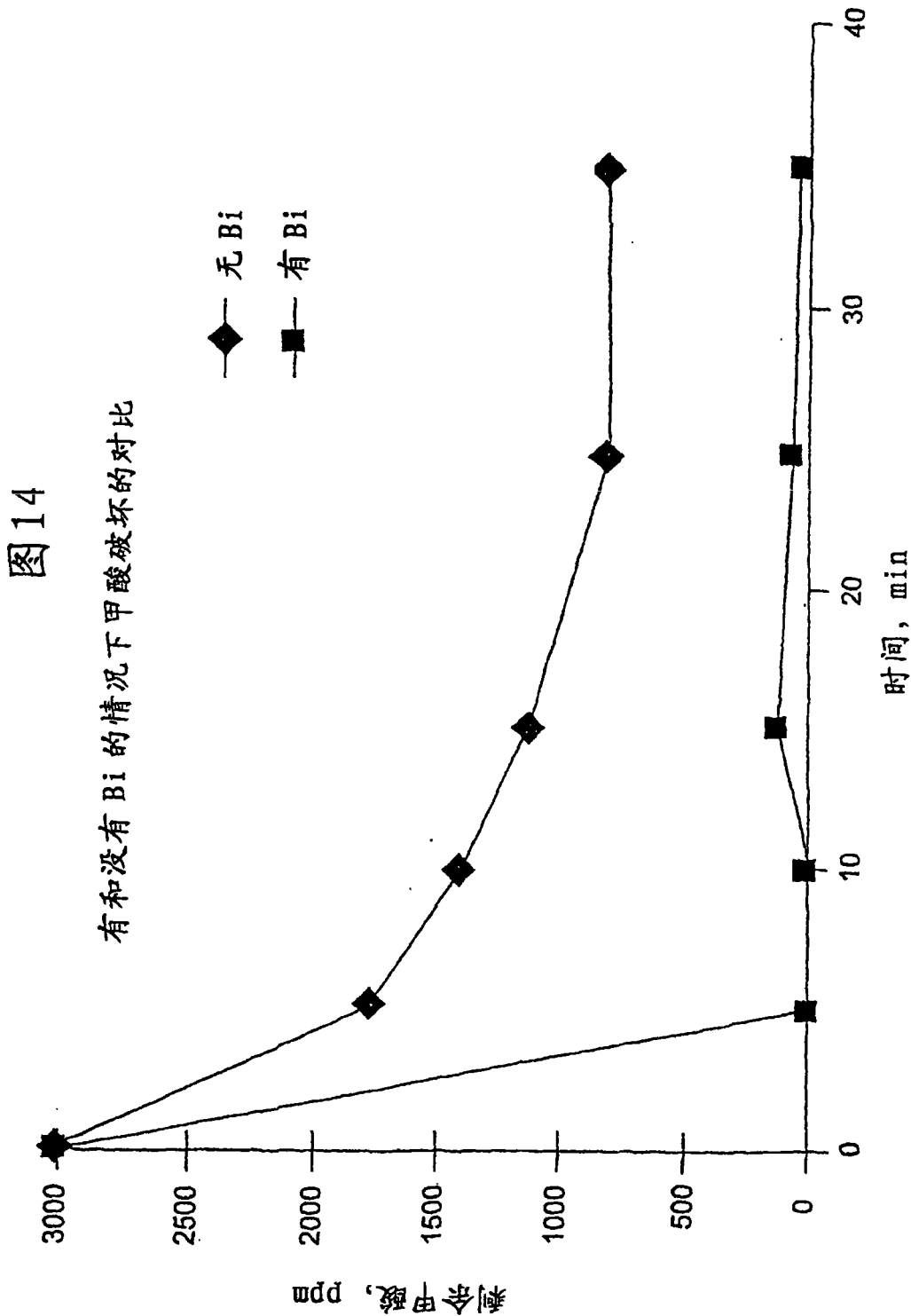


图15

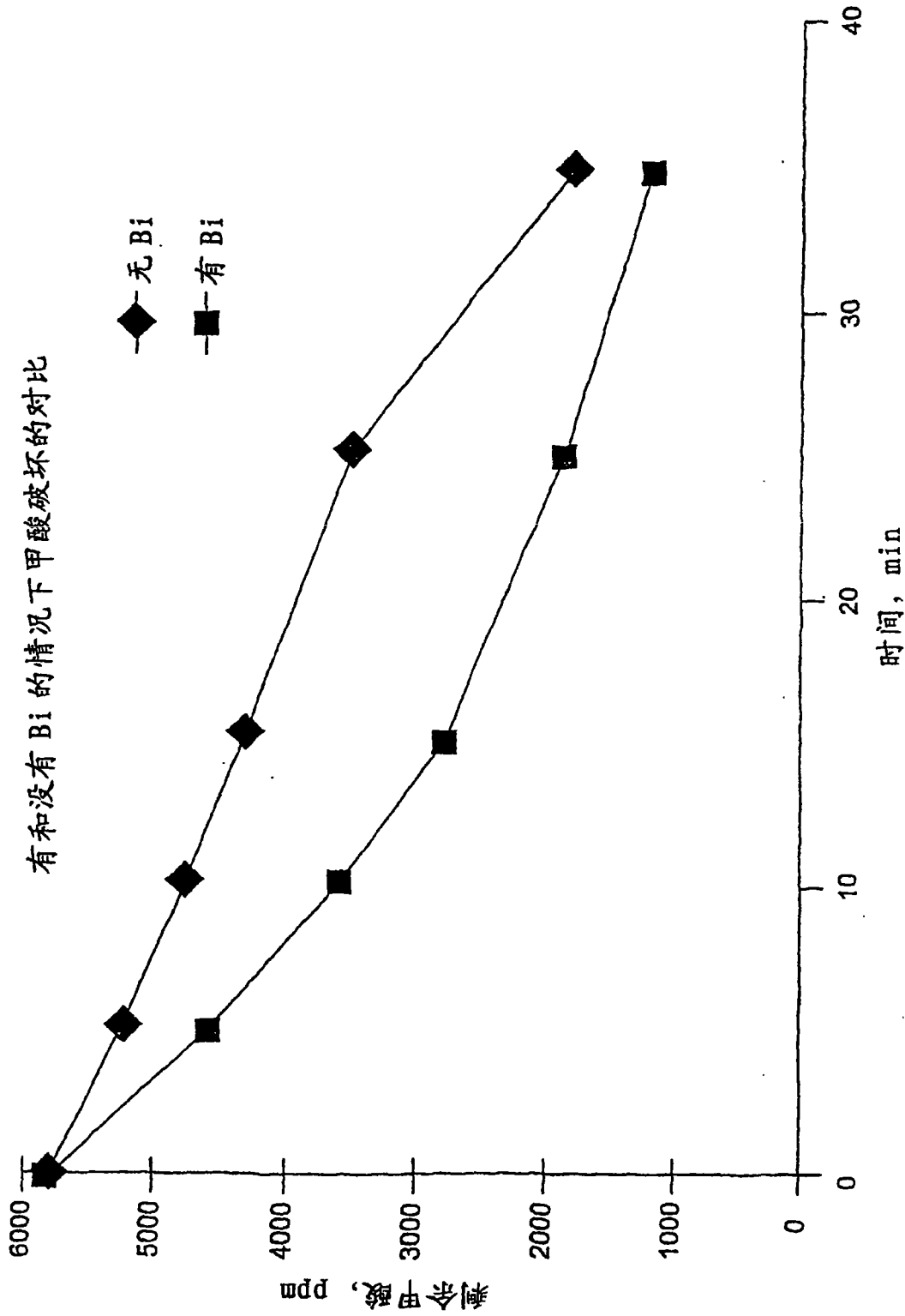


图16

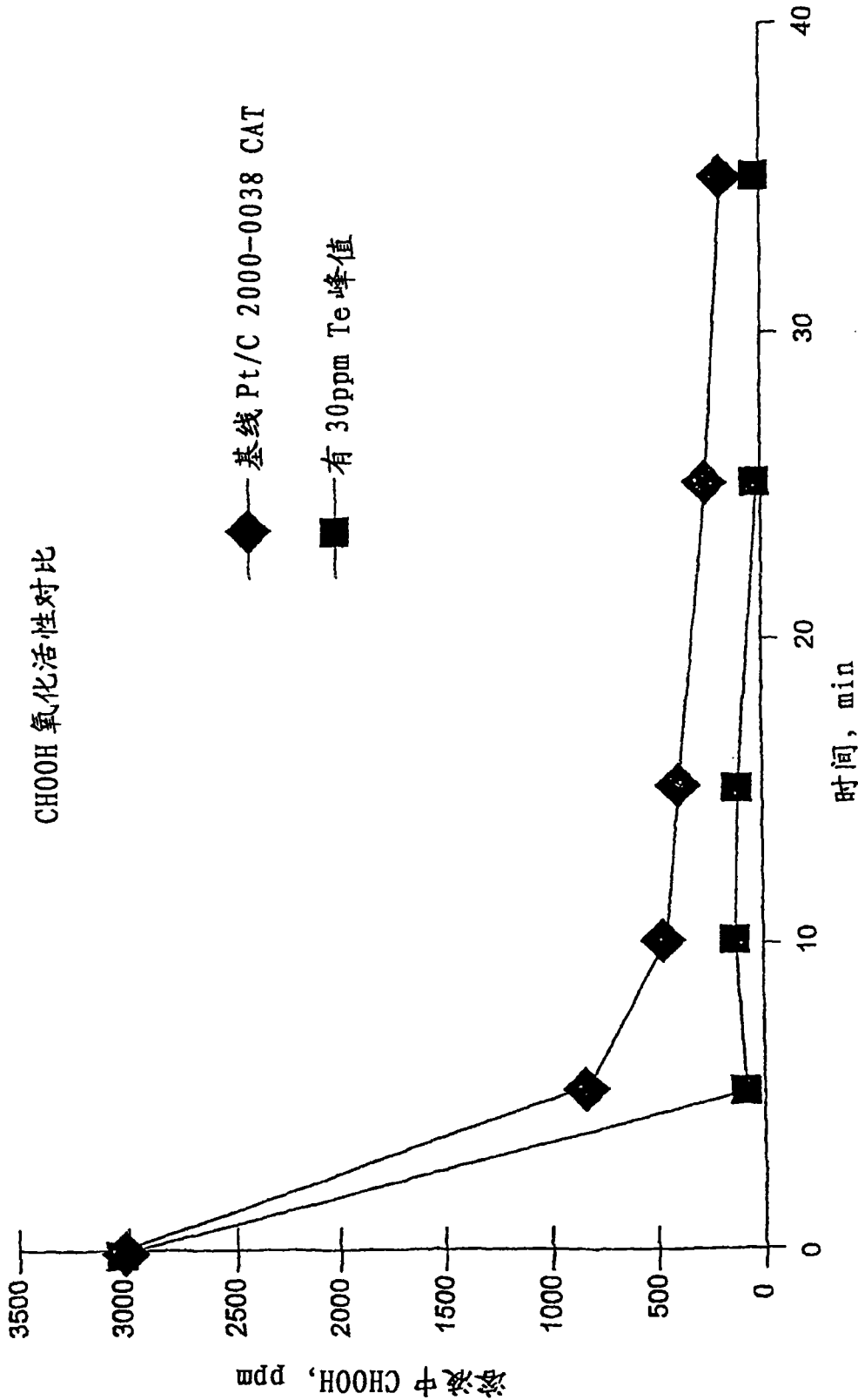


图17

