



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 9908252-7

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 9908252-7

(22) Data do Depósito: 17/02/1999

(43) Data da Publicação do Pedido: 02/09/1999

(51) Classificação Internacional: B01J 21/18; B01J 23/40; C07F 9/38.

(30) Prioridade Unionista: US 09/248655 de 11/02/1999; US 60/075988 de 25/02/1998.

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE N-(FOSFONOMETIL) GLICINA OU UM SAL DE N-(FOSFONOMETIL) GLICINA

(73) Titular: MONSANTO TECHNOLOGY LLC, Sociedade Norte-Americana. Endereço: 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, MO 63167, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: JERRY R. EBNER; MARK A. LEIBER; KAM-TO WAN; ANTHONY WOODS; PETER E. ROGERS; JINGYUE LIU.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 21/11/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 21/11/2018

Assinado digitalmente por:

Alexandre Gomes Ciancio

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

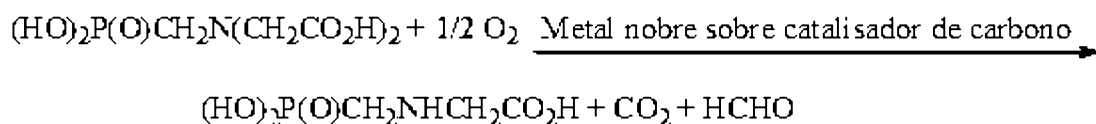
“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE N-(FOSFONOMETIL) GLICINA OU UM SAL DE N-(FOSFONOMETIL) GLICINA”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Esta invenção se refere, genericamente, a um catalisador de
 5 oxidação aperfeiçoado e ao seu uso para catalisar reações de oxidação em fase
 líquida, especialmente em ambientes oxidativos ácidos e na presença de
 reagentes, produtos intermediários, produtos ou solventes, que solubilizam
 metais nobres. Em uma versão preferida, a presente invenção se refere a um
 catalisador de oxidação aperfeiçoado, a um processo em que o catalisador é
 10 usado para converter o ácido N-(fosfonometil) iminodiacético ou um de seus
 sais em N-(fosfonometil) glicina ou um de seus sais.

A N-(fosfonometil) glicina (conhecida na indústria química
 agrícola como “glifosato”) é descrita por Franz, na patente US 3.799.758.
 A N-(fosfonometil) glicina e seus sais são, convenientemente, aplicados como
 15 um herbicida pós-emergente em uma formulação aquosa. Ela é um herbicida
 de amplo espectro altamente eficaz e comercialmente importante, útil em
 exterminar ou controlar o crescimento de uma ampla variedade de plantas,
 incluindo sementes germinativas, mudas emergentes, vegetação lenhosa e
 herbácea madura e estabelecida, e plantas aquáticas.

Vários métodos para produzir N-(fosfonometil) glicina são
 20 conhecidos na técnica. Franz (patente US 3.950.402) ensina que a (fosfonometil)
 glicina pode ser preparada pela clivagem oxidativa em fase líquida do
 ácido N-(fosfonometil) iminodiacético (às vezes referido como “PMIDA”),
 com oxigênio na presença de um catalisador compreendendo um metal nobre
 25 depositado sobre a superfície de um suporte de carvão ativado:

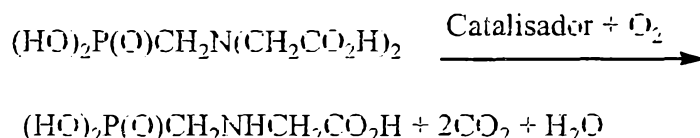


Outros subprodutos também podem formar-se, tais como ácido fórmico, que é formado pela oxidação do subproduto formaldeído; e ácido aminometilfosfônico (“AMPA”), que é formado pela oxidação de N-(fosfonometil) glicina. Mesmo embora o método de Franz produza uma
5 aceitável rendimento e pureza de N-(fosfonometil) glicina, elevadas perdas do metal nobre dispendioso dentro da solução de reação (isto é, “lixívia”) resultam, porque, sob as condições de oxidação da reação, parte do metal nobre é oxidada em uma forma mais solúvel e tanto PMIDA como N-(fosfonometil) glicina atuam como ligandos que solubilizam o metal nobre.

10 Na Patente U.S. no. 3.969.398, Hershman ensina que o carbono ativado sozinho, sem a presença de um metal nobre, pode ser usado para realizar a clivagem oxidativa do PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina. Na Patente U.S. no. 4.624.937, Chou ensina ainda que a atividade do catalisador de carbono ensinado por Hershman pode ser
15 aumentada removendo-se os óxidos da superfície do catalisador de carbono antes de usá-lo na reação de oxidação. Vide também a Patente no. 4.696.771, que fornece uma discussão separada de Chou referente ao aumento da atividade do catalisador de carbono pela remoção dos óxidos da superfície do catalisador de carbono. Embora estes processos obviamente não sofram
20 lixívia de metal nobre, eles tendem a produzir maiores concentrações de subproduto formaldeído quando usados para realizar a clivagem oxidativa do ácido N-fosfonometiliminodiacético. Este subproduto formaldeído é indesejável porque ele reage com N-(fosfonometil) glicina para produzir subprodutos indesejados (principalmente N-metil-N-(fosfonometil) glicina,
25 às vezes referida como “NMG”), que reduz o rendimento de N-(fosfonometil) glicina. Além disso, o próprio subproduto formaldeído é indesejável por causa de sua toxicidade potencial. Vide Smith, Patente U.S. no. 5.606.107.

Idealmente, portanto, foi sugerido que o formaldeído seja simultaneamente oxidado em dióxido de carbono e água quando o PMIDA é

oxidado em N-(fosfonometil) glicina em um único reator, assim fornecendo a seguinte reação:



Como os ensinamentos acima sugerem, tal processo requer a presença tanto de carbono (que principalmente realiza a oxidação do PMIDA para formar N-(fosfonometil) glicina e formaldeído) como de metal nobre (que principalmente realiza a oxidação do formaldeído para formar dióxido de carbono e água). Tentativas anteriores para desenvolver um catalisador estável para tal processo de oxidação, entretanto, não foram inteiramente satisfatórias.

10 Como Franz, Ramon e outros (Patente U.S. no. 5.179.228) ensina a utilização de um metal nobre depositado sobre a superfície de um suporte de carvão. Para reduzir o problema de lixívia (que Ramon e outros informam ser tão grande quanto 30% de perda de metal nobre por ciclo), entretanto, Ramon e outros ensinam o jateamento da mistura de reação com
15 nitrogênio sob pressão após a reação de oxidação ser completada para causar redeposição do metal nobre sobre a superfície do suporte de carvão. De acordo com Ramon e outros, o jateamento de nitrogênio reduz a perda de metal nobre a menos do que 1%. A quantidade de perda de metal nobre incorrida com este método é ainda inaceitável. Além disso, a redeposição do
20 metal nobre pode conduzir a perda de área de superfície de metal nobre que, por sua vez, diminui a atividade do catalisador.

Empregando-se um diferente caminho, Felthouse (Patente U.S. no. 4.582.650) ensina a utilização de dois catalisadores: (i) um carbono ativado para realizar a oxidação do PMIDA em N-(fosfonometil) glicina e (ii)
25 um co-catalisador para concomitantemente realizar a oxidação de formaldeído em dióxido de carbono e água. O co-catalisador consiste de um suporte de aluminossilicato tendo um metal nobre localizado dentro de seus

aumentada.

Resumidamente, portanto, a presente invenção é dirigida um novo catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície. Em uma versão, o catalisador é caracterizado pelo fato de render não mais do que cerca de 0,7 mmol de monóxido de carbono por grama de catalisador, quando uma amostra seca do catalisador em uma atmosfera de hélio é aquecida de cerca de 20 a cerca de 900°C em uma taxa de cerca de 10°C por minuto e em seguida a cerca de 900°C por cerca de 30 minutos.

10 Em outra versão dirigida a um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície, o suporte de carvão também tem um promotor na superfície. O catalisador é caracterizado pelo fato de render não mais do que 0,7 mmol de monóxido de carbono por grama de catalisador, quando uma amostra seca do catalisador, após ser aquecida em uma temperatura de cerca de 500°C por 15 cerca de 1 hora em uma atmosfera de hidrogênio e antes de ser exposta a um oxidante em seguida ao aquecimento na atmosfera de hidrogênio, é aquecida em uma atmosfera de hélio de cerca de 20 a cerca de 900°C em uma taxa de cerca de 10°C por minuto, e em seguida a cerca de 900°C por cerca de 30 minutos.

20 Em outra versão, dirigida a um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície, o suporte também tem carbono e oxigênio na superfície. A relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na superfície é de pelo menos 25 cerca de 30:1, quando medida por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x.

Em outra versão, dirigida a um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície, o suporte também tem um promotor, carbono e oxigênio na superfície. O catalisador é caracterizado como tendo uma relação de átomos

de carbono para átomos de oxigênio de pelo menos cerca de 30:1 na superfície, quando medido por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x após o catalisador ser aquecido a uma temperatura de cerca de 500°C por cerca de 1 hora em uma atmosfera de hidrogênio e antes de o catalisador ser exposto a um oxidante em seguida ao aquecimento na atmosfera de hidrogênio.

Em outra versão dirigida a um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície, o suporte também tem uma camada de superfície que tem uma espessura de cerca de 50 Å quando medido internamente a partir da superfície. Esta camada de superfície compreende oxigênio e carbono, com a relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na camada de superfície sendo de pelo menos cerca de 30:1.

Em outra versão dirigida a um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície, o suporte também tem um promotor na superfície. Além disso, o suporte tem uma camada de superfície tendo uma espessura de cerca de 50 Å quando medido internamente a partir da superfície e compreendendo carbono e oxigênio. Nesta versão, o catalisador é caracterizado como tendo uma relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na camada de superfície de pelo menos cerca de 30:1, quando medido por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x após o catalisador ser aquecido a uma temperatura de cerca de 500°C por cerca de 1 hora em uma atmosfera de hidrogênio e antes de o catalisador ser exposto a um oxidante em seguida ao aquecimento na atmosfera de hidrogênio.

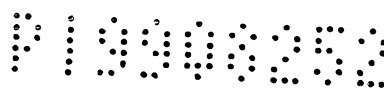
Em outra versão dirigida a um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície, o catalisador é preparado por um processo compreendendo depositar um metal nobre na superfície, e em seguida aquecer a superfície em uma temperatura maior do que cerca de 500°C.

Em outra versão dirigida a um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície, o catalisador é preparado por um processo compreendendo depositar um metal nobre na superfície e em seguida aquecer a superfície em
5 uma temperatura de pelo menos cerca de 400°C. Nesta versão, antes da deposição do metal nobre, o suporte de carvão tem carbono e oxigênio em sua superfície em quantidades de modo que a relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na superfície é de pelo menos cerca de 20:1, conforme medido por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x.

10 Em outra versão dirigida a um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo um metal nobre em sua superfície, o catalisador é preparado por um processo compreendendo depositar um metal nobre na superfície e em seguida expor a superfície a um ambiente de redução. Aqui novamente, antes da deposição de metal nobre, o
15 suporte de carvão tem carbono e oxigênio em sua superfície em quantidades de modo que a relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na superfície seja de pelo menos cerca de 20:1, conforme medido por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x.

20 Esta invenção é também dirigida a um processo para a preparação de um catalisador de oxidação. Em uma versão desta invenção, o processo compreende depositar um metal nobre em uma superfície de um suporte de carvão e em seguida aquecer a superfície em uma temperatura maior do que cerca de 500°C.

25 Em outra versão dirigida a um processo para a preparação de um catalisador de oxidação, o catalisador é preparado de um suporte de carvão tendo carbono e oxigênio em uma superfície do suporte de carvão. O processo compreende depositar um metal nobre na superfície do suporte de carvão e em seguida aquecer a superfície em uma temperatura de pelo menos cerca de 400°C. Nesta versão, antes da deposição do metal nobre, a relação de



em uma mistura que pode solubilizar um metal nobre, o catalisador compreende um suporte de carvão tendo um metal nobre, um promotor, carbono e oxigênio em uma superfície do suporte de carvão. O catalisador é caracterizado como tendo uma relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na superfície que é de pelo menos cerca de 20:1 quando medida por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x após o catalisador ser aquecido em uma temperatura de cerca de 500°C por cerca de 1 hora em uma atmosfera de hidrogênio e antes de o catalisador ser exposto a um oxidante em seguida ao aquecimento na atmosfera de hidrogênio.

10 Em outra versão dirigida ao processo para oxidar um reagente em uma mistura que pode solubilizar um metal nobre, o catalisador compreende um suporte de carvão tendo um metal nobre em uma superfície do suporte de carvão. Além disso, o suporte compreende uma camada de superfície tendo uma espessura de cerca de 50 Å quando medido internamente a partir da superfície e compreendendo oxigênio e carbono. A relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na camada de superfície é de pelo menos cerca de 20:1, quando medida por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x.

20 Em outra versão dirigida ao processo para oxidação de um reagente em uma mistura que pode solubilizar um metal nobre, o catalisador compreende um suporte de carvão tendo: (a) um metal nobre e um promotor em uma superfície do suporte de carvão; e (b) uma camada de superfície tendo uma espessura de cerca de 50 Å, conforme medido internamente a partir da superfície e compreendendo carbono e oxigênio. O catalisador é caracterizado como tendo uma relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na camada da superfície de pelo menos cerca de 20:1, conforme medido por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x após o catalisador ser aquecido a uma temperatura de cerca de 500°C por cerca de 1 hora em uma atmosfera de hidrogênio e antes de o catalisador ser exposto a um oxidante

suporte de carvão. A relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na superfície é de pelo menos cerca de 20:1, conforme medido por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x.

5 Em outra versão dirigida ao processo para a preparação de N-(fosfonometil) glicina ou um seu sal, o catalisador compreende um suporte de carvão tendo um metal nobre em uma superfície do suporte de carvão. O suporte de carvão também compreende uma camada de superfície tendo uma espessura de cerca de 50 Å, quando medida internamente a partir da superfície e compreendendo carbono e oxigênio. A relação de átomos de
10 carbono para átomos de oxigênio na camada da superfície é pelo menos de cerca de 20:1, conforme medida por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x.

Em outra versão dirigida ao processo para a preparação de N-(fosfonometil) glicina ou um seu sal, o catalisador é preparado por um processo compreendendo depositar um metal nobre em uma superfície de um
15 suporte de carvão e em seguida aquecer a superfície em uma temperatura de pelo menos cerca de 400°C.

Em outra versão dirigida ao processo para a preparação de N-(fosfonometil) glicina ou um seu sal, o catalisador é preparado por um processo compreendendo depositar um metal nobre em uma superfície de um
20 suporte de carvão e em seguida expor a superfície a um ambiente redutor. Nesta versão, antes de a deposição do metal nobre, o suporte de carvão tem carbono e oxigênio em sua superfície em quantidades de modo que a relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na superfície é de pelo menos 20:1, conforme medido por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x.

25 Em outra versão dirigida ao processo para a preparação de N-(fosfonometil) glicina ou um seu sal, o catalisador compreende um suporte de carvão tendo um metal nobre, um promotor, carbono e oxigênio em uma superfície do suporte de carvão.

Em outra versão dirigida ao processo para a preparação de N-

(fosfometil) glicina ou um seu sal, o catalisador compreende um suporte de carvão tendo um metal nobre e um promotor em uma superfície do suporte de carvão. O catalisador também compreende uma camada de superfície tendo uma espessura de cerca de 50 Å, quando medida internamente a partir da superfície. Esta camada de superfície compreende carbono e oxigênio. Nesta versão, o catalisador é caracterizado como tendo uma relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na camada de superfície que é pelo menos de cerca de 20:1, conforme medida por espectroscopia fotoeletrônica de raio-x após o catalisador ser aquecido em uma temperatura de cerca de 500°C por cerca de 1 hora em uma atmosfera de hidrogênio e antes de o catalisador ser exposto a um oxidante em seguida ao aquecimento na atmosfera de hidrogênio.

Outros aspectos desta invenção serão em parte evidentes e em parte salientados a seguir.

15 BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma imagem TEM de um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo platina ligada com ferro na superfície do suporte de carvão.

20 A Figura 2 é um espectro de raio-x de resolução de elevada energia de uma partícula metálica individual de um catalisador de oxidação compreendendo um suporte de carvão tendo platina ligada com ferro na superfície do suporte de carvão.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS VERSÕES PREFERIDAS

A. Catalisador de oxidação

25 O catalisador da presente invenção pode ser usado para catalisar reações de oxidação de fase líquida (isto é, em uma solução aquosa ou um solvente orgânico), especialmente em ambientes oxidativos acidíferos e na presença de solventes, reagentes, intermediários ou produtos que solubilizam metais nobres. O catalisador exhibe resistência significativamente

melhorada à lixívia do metal nobre sob estas condições. Vantajosamente, o catalisador adicionalmente exhibe uma oxidação melhorada (isto é, destruição) dos subprodutos formaldeído e ácido fórmico durante a oxidação do PMIDA em N-(fosfonometil) glicina.

5 O componente de metal nobre do catalisador serve a várias funções. Por exemplo, depositar um metal nobre sobre a superfície de um catalisador consistindo de um suporte de carvão apenas tende a reduzir a taxa de desativação do catalisador. Para ilustrar, quando N-(fosfonometil) glicina é preparada pela clivagem oxidativa de fase líquida de PMIDA com oxigênio,
10 na presença de um catalisador consistindo de um suporte de carvão ativado sem um metal nobre, o carbono ativado desativa tanto quanto 10% por ciclo ou mais. Sem ficarmos presos por qualquer teoria particular, acredita-se que a desativação do carbono ativado ocorre porque a superfície do suporte de carvão oxida-se sob as condições de reação. Vide Chou, Patente U.S. no.4.624.937. Vide também, Chou, Patente U.S. no.4.694.772, que fornece uma discussão separada relacionada com a desativação de carbono ativado por oxidação da superfície do carbono. Na presença do metal nobre, entretanto, a taxa de desativação do carbono ativado é diminuída. Acredita-se que o metal nobre pode reagir com o oxidante em uma taxa mais rápida do
20 que a superfície de carbono ativado e, assim, preferencialmente, remove o oxidante da solução antes que ocorra a oxidação extensa da superfície do carbono. Além disso, diferente de muitas espécies de óxidos que formam-se em superfícies de carbono ativado e requerem tratamentos de elevada temperatura para serem reduzidos, as espécies de óxido que formam-se na
25 superfície de um metal nobre tipicamente são facilmente reduzidas pelos agentes de redução presentes em ou adicionados na mistura de reação (por exemplo, o fragmento de amina clivado, formaldeído, ácido fórmico, H_2 , etc.), assim restaurando a superfície do metal nobre a um estado reduzido. Desta maneira, o catalisador desta invenção vantajosamente exhibe vida

significativamente mais longa, contanto que o metal nobre não seja perdido por lixívia, ou sinterizado (isto é, na forma de camadas ou grumos indesejavelmente espessos) por processos tais como dissolução e redeposição ou aglomeração de metal nobre.

5 Além disso, dependendo da reação de oxidação particular, um metal nobre pode ser mais eficaz do que o carbono na realização da oxidação. Por exemplo, no contexto da clivagem oxidativa do PMIDA para formar N-(fosfonometil) glicina, embora o componente de carbono do catalisador principalmente realize a oxidação do PMIDA em N-(fosfonometil) glicina, é
10 o componente de metal nobre que principalmente realiza a oxidação dos indesejáveis subprodutos formaldeído e ácido fórmico nos mais preferidos subprodutos, bióxido de carbono e água.

Verificou-se, de acordo com esta invenção, que os grupos
funcionais contendo oxigênio (por exemplo, ácidos carboxílicos, éteres,
15 álcoois, aldeídos, lactonas, cetonas, ésteres, óxidos de amina e amidas) na superfície do suporte de carvão aumentam a lixívia do metal nobre e potencialmente aumentam a sinterização do metal nobre durante as reações de oxidação de fase líquida e, assim, reduzem a capacidade do catalisador oxidar substratos oxidáveis, particularmente formaldeído, durante a reação de
20 oxidação do PMIDA. Como aqui usado, um grupo funcional contendo oxigênio está “na superfície do suporte de carvão” se ele for ligado a um átomo do suporte de carvão e for capaz de química ou fisicamente interagir com as composições dentro da mistura de reação ou com os átomos metálicos depositados sobre o suporte de carvão.

25 Muitos dos grupos funcionais contendo oxigênio que reduzem a resistência do metal nobre à lixívia e sinterização e reduzem a atividade de dessorção do suporte de carvão como monóxido de carbono, quando o catalisador é aquecido em uma elevada temperatura (por exemplo, 900°C) em uma atmosfera inerte (por exemplo, hélio ou argônio). Assim, a medição da

quantidade de dessorção de CO de um catalisador fresco (isto é, um catalisador que não tenha sido anteriormente usado em uma reação de oxidação de fase líquida) sob elevadas temperaturas é um método que pode ser usado para analisar a superfície do catalisador para prever a retenção e manutenção de metal nobre da atividade catalisadora. Uma maneira de medir a dessorção de CO é utilizando-se análise termogravimétrica com espectroscopia de massa em-linha ("TGA-MS"). Preferivelmente, não mais do que cerca de 1,2 mmol de monóxido de carbono por grama de catalisador dessorve do catalisador quando uma amostra fresca seca do catalisador em uma atmosfera de hélio é submetida a uma temperatura que é aumentada de cerca de 20 a cerca de 900°C a cerca de 10°C por minuto, e então mantida constante a cerca de 900°C por cerca de 30 minutos. Mais preferivelmente, não mais do que cerca de 0,7 mmol de monóxido de carbono por grama de catalisador fresco dessorve sob aquelas condições, mesmo mais preferivelmente não mais do que cerca de 0,5 mol de monóxido de carbono por grama de catalisador fresco dessorve e muitíssimo preferivelmente não mais do que cerca de 0,3 mmol de monóxido de carbono por grama de catalisador fresco dessorve-se. Um catalisador é considerado "seco" quando ele tem um teor de umidade menor do que cerca de 1% em peso. Tipicamente, um catalisador pode ser secado colocando-o dentro de um vácuo purgado N₂ de cerca de 63,5 cm de Hg e uma temperatura de cerca de 120°C por cerca de 16 horas.

Medindo-se o número de átomos de oxigênio na superfície de um suporte de catalisador fresco é outro método que pode ser usado para analisar o catalisador para prever a retenção e manutenção de metal nobre da atividade catalítica. Empregando-se, por exemplo, espectroscopia fotoeletrônica de raio-x, uma camada de superfície do suporte, que é de cerca de 50 Å de espessura é analisada. Presentemente, o equipamento disponível usado para espectroscopia fotoeletrônica de raio-x tipicamente é preciso até

dentro de $\pm 20\%$. Tipicamente, uma relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na superfície (conforme medido pelo equipamento presentemente disponível para espectroscopia fotoeletrônica de raio-x) de pelo menos cerca de 20:1 (átomos de carbono:átomos de oxigênio) é adequada. Preferivelmente, entretanto, a relação é de pelo menos cerca de 30:1, mais preferivelmente pelo menos cerca de 40:1, mesmo mais preferivelmente pelo menos cerca de 50:1 e muitíssimo preferivelmente pelo menos cerca de 60:1. Além disso, a relação de átomos de oxigênio para átomos de metal na superfície (repetindo, conforme medido pelo equipamento presentemente disponível para espectroscopia fotoeletrônica de raio-x) preferivelmente é menor do que cerca de 8:1 (átomos de oxigênio:átomos de metal). Mais preferivelmente, a relação é menor do que 7:1, mesmo mais preferivelmente menor do que cerca de 6:1 e muitíssimo preferivelmente menor do que cerca de 5:1.

Em geral, os suportes de carbono usados na presente invenção são bem conhecidos na técnica. Suportes de carbono não-graftados, ativados, são preferidos. Estes suportes são caracterizados por elevada capacidade adsortiva para gases, vapores e sólidos coloidais e áreas de superfície específicas relativamente elevadas. O suporte adequadamente pode ser um carbono, carvão animal ou carvão vegetal produzido por meios conhecidos na técnica, por exemplo, por destilação destrutiva de madeira, turfa, lignita, carvão de pedra, casca de noz, ossos, vegetais ou outras matérias carbonáceas naturais ou sintéticas, porém preferivelmente é "ativado" para desenvolver potência adsortiva. A ativação usualmente é obtida aquecendo-se a elevadas temperaturas (800 - 900°C) com vapor ou com dióxido de carbono, que faz realiza uma estrutura particulada porosa e área de superfície específica aumentada. Em alguns casos, substâncias higroscópicas, tais como cloreto de zinco e/ou ácido fosfórico ou sulfato de sódio, são adicionadas antes da destilação ou ativação destrutiva, para aumentar a capacidade adsortiva.

Preferivelmente, o conteúdo de carbono do suporte de carvão varia de cerca de 10% para carvão de ossos a cerca de 98% para alguns carvões de madeira e quase 100% para carvões ativados derivados de polímeros orgânicos. A matéria não-carbonácea de materiais de carvão ativado comercialmente disponíveis normalmente variará dependendo de tais fatores como origem do precursor, processamento e método de ativação. Muitos suportes de carbono comercialmente disponíveis contêm pequenas quantidades de metais. Os suportes de carbono tendo o menor número de grupos funcionais contendo oxigênio em suas superfícies são mais preferidos.

10 A forma do suporte de carvão não é crítica. Em uma versão desta invenção, o suporte é um suporte monolítico. Suportes monolíticos adequados podem ter uma larga variedade de formatos. Tal suporte pode ser, por exemplo, na forma de uma tela ou favo. Tal suporte pode também, por exemplo, ser na forma de um impulsor de reator.

15 Em uma versão particularmente preferida, o suporte é na forma de particulada. Em razão dos suportes de particulados serem especialmente preferidos, a maior parte da seguinte discussão focaliza-se nas versões que empregam um suporte particulado. Deve ser reconhecido, entretanto, que esta invenção não é limitada ao uso de suportes particulados.

20 Suportes particulados adequados podem ter uma larga variedade de formatos. Por exemplo, tais suportes podem ser na forma de grânulos. Mesmo mais preferivelmente, o suporte é na forma de um pó. Estes suportes particulados podem ser usados em um sistema de reator como partículas livres ou, alternativamente, podem ser ligados a uma estrutura do sistema de reator, tal como uma tela ou um impulsor.

25 Tipicamente, um suporte que é na forma particulada compreende uma distribuição de partículas de larga dimensão. Para os pós, preferivelmente pelo menos cerca de 95% das partículas são de cerca de 2 a cerca de 300 μm em sua dimensão maior, mais preferivelmente pelo menos

cerca de 98% das partículas são de cerca de 2 a cerca de 200 μm em sua dimensão maior e muitíssimo preferivelmente cerca de 99% das partículas são de cerca de 2 a cerca de 150 μm em sua dimensão maior, com cerca de 95% das partículas sendo de cerca de 3 a cerca de 100 μm em sua dimensão maior. As partículas sendo maiores do que cerca de 200 μm em sua dimensão maior tendem a fraturar em partículas superfínas (isto é, menores do que 2 μm em sua dimensão maior), que são de difícil recuperação.

A área de superfície específica do suporte de carvão, medida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) empregando N_2 , é preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 3000 m^2/g (área de superfície do suporte de carvão por grama de suporte de carvão), mais preferivelmente de cerca de 500 a cerca de 2.100 m^2/g , e ainda mais preferivelmente de cerca de 750 a cerca de 2.100 m^2/g . Em algumas versões, a área específica mais preferida é de cerca de 750 a cerca de 1.750 m^2/g .

O volume de poro do suporte pode variar largamente. Empregando-se o método de medição descrito no Exemplo 1, o volume de poro preferivelmente é de cerca de 0,1 a cerca de 2,5 ml/g (volume de poro por grama de catalisador), mais preferivelmente de cerca de 0,2 a cerca de 2,0 ml/g e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,4 a cerca de 1,7 ml/g . Os catalisadores compreendendo suportes com volumes de poro maiores do que cerca de 2,5 ml/g tendem a fraturar facilmente. Por outro lado, os catalisadores compreendendo suportes tendo volumes de poro menores do que 0,1 ml/g tendem a ter pequenas áreas de superfície e, portanto, baixa atividade.

Os suportes de carbono para uso na presente invenção são comercialmente disponíveis de diversas fontes. Fornecemos a seguir uma listagem de alguns dos carvões ativados que podem ser usados com esta invenção: Darco G-60 Spec e Darco X (ICI-America, Wilmington, DE); Norit SG Extra, Norit EN4, Norit EXW, Norit A, Norit Ultra-C, Norit ACX e

óxido e, portanto, uma maior quantidade de NMG produzida, desse modo reduzindo a produção de N-(fosfonometil) glicina. Por outro lado, em concentrações maiores do que cerca de 20% em peso, as camadas e grumos de metal nobre tendem a formar-se. Assim, há menos átomos de metal nobre na superfície por quantidade total de metal nobre usada. Isto tende a reduzir a atividade do catalisador e é um uso econômico do metal nobre caro.

A dispersão do metal nobre na superfície do suporte de carvão preferivelmente é de modo que a concentração dos átomos de metal nobre na superfície é de cerca de 10 a cerca de 400 $\mu\text{mol/g}$ (μmol de átomos de metal nobre na superfície por grama de catalisador), mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 150 $\mu\text{mol/g}$ e muitíssimo preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 100 $\mu\text{mol/g}$. Isto pode ser determinado, por exemplo, medindo-se a quimiossorção do H_2 ou CO , empregando-se um Micromeritics ASAP 2010C (Micromeritics, Norcross, GA) ou um Altamira AMI100 (Zeton Altamira, Pittsburgh, PA).

Preferivelmente, o metal nobre se encontra na superfície do suporte de carvão na forma de partículas metálicas. Pelo menos cerca de 90% (densidade numérica) das partículas de metal nobre na superfície do suporte de carvão são preferivelmente de cerca de 0,5 a cerca de 35 nm em sua maior dimensão, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 20 nm em sua maior dimensão, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 10 nm em sua maior dimensão. Em uma versão particularmente preferida, pelo menos cerca de 80% das partículas de metal nobre na superfície do suporte de carvão são de cerca de 1 a cerca de 15 nm em sua maior dimensão, mais preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 10 nm em sua maior dimensão e muitíssimo preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 7 nm em sua maior dimensão. Se as partículas de metal nobre forem demasiado pequenas, tende a haver uma quantidade aumentada de lixívia quando o catalisador for usado em um ambiente que tende a solubilizar os metais nobres, como é o caso

quando oxidando PMIDA para formar N-(fosfonometil) glicina. Por outro lado, quando o tamanho das partículas aumenta, tende a haver menos átomos da superfície metálica por quantidade total de metal nobre usada. Como discutido acima, isto tende a reduzir a atividade do catalisador e é também um uso não-econômico do metal nobre caro.

Além do metal nobre, pelo menos um promotor pode estar na superfície do suporte de carvão. Embora o promotor tipicamente seja depositado sobre a superfície do suporte de carvão, outras fontes de promotor podem ser usadas (por exemplo, o próprio suporte de carvão pode naturalmente conter um promotor). Um promotor tende a aumentar a seletividade, atividade e/ou estabilidade do catalisador. Um promotor adicionalmente pode reduzir a lixívia do metal nobre.

O promotor pode, por exemplo, ser um metal(ais) nobre(s) na superfície do suporte de carvão. Por exemplo, rutênio e paládio foram constatados atuarem como promotores sobre um catalisador compreendendo platina depositado em uma superfície de suporte de carvão. O(s) promotor(es) alternativamente podem ser, por exemplo, um metal selecionado do grupo consistindo de estanho (Sn), Cádmió (Cd), magnésio (Mg), manganés (Mn), níquel (Ni), alumínio (Al), cobalto (Co), bismuto (Bi), chumbo (Pb), titânio (Ti), antimônio (Sb), selênio (Se), ferro (Fe), rênio (Re), zinco (Zn), cério (Ce) e zircônio (Zr). Preferivelmente, o promotor é selecionado do grupo consistindo de bismuto, ferro, estanho e titânio. Em uma versão particularmente preferida, o promotor é estanho. Em outra versão particularmente preferida, o promotor é ferro. Em uma versão preferida adicional, o promotor é titânio. Em mais uma versão particularmente preferida, o catalisador compreende tanto ferro como estanho. O uso de ferro, estanho ou ambos geralmente (1) reduz a lixívia de metal nobre para um catalisador usado durante diversos ciclos, e (2) tende a aumentar e/ou manter a atividade do catalisador quando o catalisador é usado para realizar a

Promotor

oxidação do PMIDA. Os catalisadores compreendendo ferro geralmente são mais preferidos porque eles tendem a ter a maior atividade e estabilidade com respeito à oxidação do formaldeído e ácido fórmico.

5 Em uma versão preferida, o promotor é mais facilmente oxidado do que o metal nobre. Um promotor é “mais facilmente oxidado” se ele tiver um primeiro potencial de ionização menor do que o metal nobre. Os primeiros potenciais de ionização para os elementos são largamente conhecidos na técnica e podem ser encontrados, por exemplo, no CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida).

10 A quantidade de promotor na superfície do suporte de carvão (quer associada com a própria superfície do carbono, metal ou uma combinação deles) pode variar dentro de largos limites, dependendo, por exemplo, do metal nobre e promotor usados. Tipicamente, a percentagem em peso do promotor é de pelo menos cerca de 0,05% ([massa do promotor +
15 massa total do catalisador] x 100%). A percentagem em peso do promotor preferivelmente é de cerca de 0,05 a cerca de 10%, mais preferivelmente de cerca de 0,1 a cerca de 10%, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,1 a cerca de 2% e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,2 a cerca de 1,5%. Quando o promotor é estanho, a percentagem em peso muitíssimo
20 preferivelmente é de cerca de 0,5 a cerca de 1,5%. As percentagens em peso do promotor menores do que 0,05% geralmente não promovem a atividade do catalisador em um período de tempo estendido. Por outro lado, as percentagens em peso maiores do que cerca de 10% tendem a diminuir a atividade do catalisador.

25 A relação molar do metal nobre para o promotor pode também variar largamente, dependendo, por exemplo, do metal nobre e promotor usados. Preferivelmente, a relação é de cerca de 1000:1 a cerca de 0,01:1; mais preferivelmente de cerca de 150:1 a cerca de 0,05:1; ainda mais preferivelmente de cerca de 50:1 a cerca de 0,05:1; e muitíssimo

contém pelo menos duas fases distintas. Tal liga contém, por exemplo, Pt₃Sn em uma fase e estanho dissolvido em platina em uma fase separada.

4. Uma liga segregada. Uma liga segregada é uma partícula metálica em que a estequiometria da partícula varia com a distância da superfície da partícula metálica.

5. Uma liga intersticial. Uma liga intersticial é uma partícula metálica em que os átomos de metal nobre e promotor são combinados com átomos não-metálicos, tais como boro, carbono, silício, nitrogênio, fósforo etc.

10 Preferivelmente, pelo menos cerca de 80% (densidade numérica) das partículas metálicas de liga são de cerca de 0,5 a cerca de 35 nm em sua maior dimensão, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 20 nm em sua dimensão maior, ainda mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 15 nm em sua dimensão maior e muitíssimo preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 7 nm em sua dimensão maior.

20 As partículas metálicas de liga não precisam ter uma composição uniforme; as composições podem variar de partícula para partícula, ou mesmo dentro das próprias partículas. Além disso, o catalisador pode ainda compreender partículas consistindo do metal nobre sozinho ou do promotor sozinho. Contudo, é preferido que a composição das partículas metálicas seja substancialmente uniforme de partícula para partícula e dentro de cada partícula e que o número de átomos de metal nobre em contato íntimo com os átomos do promotor seja maximizado. É também preferido, embora não essencial, que a maior parte dos átomos de metal nobre seja ligada com um promotor e, mais preferido, que substancialmente todos os átomos de metal nobre sejam ligados com um promotor. É ainda preferido, embora não essencial, que as partículas metálicas de liga sejam uniformemente distribuídas na superfície do suporte de carvão.

Independente de se o promotor seja ligado ao metal nobre,

acredita-se atualmente que o promotor tende a ficar oxidado se o catalisador for exposto a um oxidante durante um período de tempo. Por exemplo, um promotor de estanho elementar tende a oxidar-se para formar Sn(II)O , e Sn(II)O tende a oxidar-se para formar Sn(IV)O_2 . Esta oxidação pode ocorrer, por exemplo, se o catalisador for exposto ao ar por mais do que cerca de 1 hora. Embora tal oxidação de promotor não tenha sido observada ter um significativo efeito prejudicial sobre a lixívia do metal nobre, sinterização do metal nobre, atividade do catalisador ou estabilidade do catalisador, ela torna a análise da concentração de grupos funcionais contendo oxigênio prejudiciais na superfície do suporte de carvão mais difícil. Por exemplo, como discutido acima, a concentração dos grupos funcionais contendo oxigênio prejudiciais (isto é, grupos funcionais contendo oxigênio que reduzem a resistência do metal nobre à lixívia e sinterização, e reduzem a atividade do catalisador) pode ser determinada medindo-se (usando-se, por exemplo, TGA-MS) a quantidade de CO que desorve do catalisador sob elevadas temperaturas em atmosfera inerte. Entretanto, acredita-se atualmente que, quando um promotor oxidado está presente na superfície, os átomos de oxigênio do promotor oxidado tendem a reagir com os átomos de carbono do suporte em elevadas temperaturas em uma atmosfera inerte para produzir CO , desse modo criando a ilusão de mais grupos funcionais contendo oxigênio prejudiciais na superfície do suporte do que realmente existem. Tais átomos de oxigênio de um promotor oxidado também pode interferir com a obtenção de uma predição confiável de lixívia de metal nobre, sinterização de metal nobre e atividade catalisadora pela simples medição (via, por exemplo, espectroscopia fotoeletrônica de raio-x) dos átomos de oxigênio na superfície do catalisador.

Assim, quando o catalisador compreende pelo menos um promotor que foi exposto a um oxidante e, desse modo, foi oxidado (por exemplo, quando o catalisador foi exposto a ar por mais do que 1 hora),

prefere-se que o promotor primeiro seja substancialmente reduzido (desse modo removendo os átomos de oxigênio do promotor oxidado da superfície do catalisador) antes de tentar medir a quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio prejudiciais na superfície do suporte de carvão. Esta redução preferivelmente é conseguida aquecendo-se o catalisadora uma temperatura de cerca de 500°C por cerca de 1 hora em uma atmosfera consistindo essencialmente de H₂. A medição dos grupos funcionais contendo oxigênio prejudiciais na superfície preferivelmente é realizada (a) após esta redução e (b) antes de a superfície ser exposta a um oxidante em seguida à redução. Muiíssimo preferivelmente, a medição é feita imediatamente após a redução.

A concentração preferida de partículas metálicas na superfície do suporte de carvão depende, por exemplo, do tamanho das partículas metálicas, da área de superfície específica do suporte de carvão e da concentração do metal nobre sobre o catalisador. Acredita-se atualmente que, em geral, a concentração preferida de partículas metálicas é de aproximadamente cerca de 3 a cerca de 1.500 partículas/ μm^2 (isto é, número de partículas metálicas por μm^2 de superfície de suporte de carvão), particularmente onde: (a) pelo menos cerca de 80% (densidade numérica) das partículas metálicas são de cerca de 1,5 a cerca de 7 nm em sua maior dimensão, (b) o suporte de carvão tem uma área de superfície específica de cerca de 750 a cerca de 2100 m²/g (isto é, m² da superfície de suporte de carvão por grama de suporte de carvão), e (c) a concentração de metal nobre na superfície de suporte de carvão é de cerca de 1 a cerca de 10% em peso ([massa de metal nobre + massa total de catalisador] x 100%). Em versões mais preferidas, faixas mais estreitas de concentrações de partículas metálicas e concentrações de metal nobre são desejadas. Em uma tal versão, a concentração de partículas metálicas é de cerca de 15 a cerca de 800 partículas/ μm^2 , e a concentração de metal nobre na superfície de suporte de

carvão é de cerca de 2 a cerca de 10% em peso. Em uma versão, mesmo mais preferida, a concentração de partículas metálicas é de cerca de 15 a cerca de 600 partículas/ μm^2 , e a concentração de metal nobre na superfície de suporte de carvão é de cerca de 2 a cerca de 7,5% em peso. Na versão mais preferida, a concentração de partículas metálicas é de cerca de 15 a cerca de 400 partículas/ μm^2 , e a concentração de metal nobre na superfície de suporte de carvão é de cerca de 5% em peso. A concentração das partículas metálicas na superfície do suporte de carvão pode ser medida empregando-se métodos conhecidos na técnica.

10 B. Processo para a Preparação do Catalisador de Oxidação

1. Desoxigenação do Suporte de carvão

A superfície do suporte de carvão preferivelmente é desoxigenada antes de o metal nobre ser depositado sobre ela. Preferivelmente, a superfície é desoxigenada empregando-se um tratamento de desoxigenação de elevada temperatura. Tal tratamento pode ser um esquema de única-etapa ou de multi-etapas que, em qualquer caso, resulta em uma redução química total dos grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do suporte de carvão.

Em um tratamento de desoxigenação de elevada temperatura de duas etapas, o suporte de carvão preferivelmente é primeiro tratado com um agente oxidante de fase gasosa ou líquida, para converter as funcionalidades contendo oxigênio de estados de oxidação relativamente mais baixos (por exemplo, cetonas, aldeídos e álcoois) em funcionalidades de estados de oxidação relativamente mais elevados (por exemplo, ácidos carboxílicos), que são de clivagem mais fácil da superfície do catalisador em elevadas temperaturas. Agentes oxidantes de fase líquida representativos incluem ácido nítrico, H_2O_2 , ácido crômico e hipoclorito, com ácido nítrico concentrado compreendendo de cerca de 10 a cerca de 80 gramas de HNO_3 por 100 gramas de solução aquosa sendo preferido. Os oxidantes gasosos

representativos incluem oxigênio molecular, ozônio, dióxido de nitrogênio e vapores de ácido nítrico. Os vapores de ácido nítrico são o agente oxidante preferido. Com um oxidante líquido, temperaturas de cerca de 60 a cerca de 90°C são apropriadas, porém com oxidantes gasosos, é com frequência vantajoso utilizarem-se temperaturas de cerca de 50 a cerca de 500°C ou mesmo maiores. O tempo durante o qual o carbono é tratado com o oxidante pode variar largamente de cerca de 5 minutos a cerca de 10 horas. Preferivelmente, o tempo de reação é de cerca de 30 minutos a cerca de 6 horas. Resultados experimentais indicam que a carga de carbono, temperatura, concentração de oxidante etc. da primeira etapa de tratamento não são rigorosamente críticas para obter-se a desejada oxidação do material de carbono e, assim, podem ser governadas por conveniência em uma larga faixa. A carga de carbono mais elevada possível é preferida por razões econômicas.

Na segunda etapa, o suporte de carvão oxidado é pirolisado (isto é, aquecido) a uma temperatura preferivelmente na faixa de cerca de 500 a cerca de 1500°C e, mais preferivelmente, de cerca de 600 a cerca de 1.200°C, em um ambiente de nitrogênio, argônio, hélio ou outro não oxidante (isto é, um ambiente consistindo essencialmente de não oxigênio) para expelir os grupos funcionais contendo oxigênio da superfície do carbono. Em temperaturas maiores do que 500°C, um ambiente pode ser usado que compreenda uma pequena quantidade de amônia (ou qualquer outra entidade química que gere NH_3 durante a pirólise), vapor ou dióxido de carbono que auxilie na pirólise. Quando a temperatura do suporte de carvão é esfriada a temperaturas menores do que 500°C, entretanto, a presença de gases contendo oxigênio, tais como vapor ou dióxido de carbono, pode conduzir à reformação dos óxidos da superfície e, assim, é preferivelmente evitada. Portanto, a pirólise é preferivelmente conduzida em uma atmosfera não oxidante (por exemplo, nitrogênio, argônio ou hélio). Em uma versão, a

atmosfera não oxidante compreende amônia, que tende a produzir um catalisador mais ativo em um tempo mais curto em comparação com a pirólise das outras atmosferas. A pirólise pode ser conseguida, por exemplo, empregando-se um forno rotativo, um reator de leito fluidizado, ou um forno convencional.

O suporte de carvão geralmente é pirolisado por um período de cerca de 5 minutos a cerca de 60 horas, preferivelmente de cerca de 10 minutos a cerca de 6 horas. Tempos mais curtos são preferidos porque exposição prolongada do carbono em elevadas temperaturas tende a reduzir a atividade do catalisador. Sem ficarmos presos a qualquer teoria particular, acredita-se atualmente que aquecimento prolongado em temperaturas pirolíticas favorece a formação de grafite, que é uma forma menos preferida de um suporte de carvão, porque normalmente tem menos área de superfície. Como discutido acima, um catalisador mais ativo tipicamente pode ser produzido em um tempo mais curto empregando-se uma atmosfera que compreende amônia.

Em uma versão preferida desta invenção, desoxigenação de elevada temperatura é realizada em uma etapa. Este tratamento de uma etapa pode consistir de simplesmente realizar a etapa de pirólise do tratamento de desoxigenação em temperatura elevada de duas etapas discutida acima. Mais preferivelmente, entretanto, o tratamento de uma única etapa consiste de pirolisar o suporte de carvão como descrito acima, enquanto simultaneamente passando uma corrente de gás compreendendo N_2 , NH_3 (ou qualquer outra entidade química que gere NH_3 durante a pirólise) e vapor sobre o carbono. Embora não seja um aspecto crítico desta invenção, a taxa de fluxo da corrente de gás preferivelmente é bastante rápida para obter adequado contato entre os reagentes de gás frescos e a superfície de carbono, embora bastante lenta para impedir perda de carbono e refugo de material em excesso. Um gás não reativo pode ser usado como um diluente para impedir severa perda do

carbono.



2. Deposição do(s) Metal(ais) Nobre(s)

Os métodos usados para depositar o metal nobre sobre a superfície do suporte de carvão são geralmente conhecidos na técnica e incluem métodos de fase líquida tais como técnicas de deposição por reação (por exemplo, deposição via redução dos compostos de metal nobre e deposição via hidrólise de compostos de metal nobre), técnicas de troca de ions, impregnação de solução em excesso e impregnação de umidade incipiente; métodos de fase de vapor tais como deposição física e deposição química; precipitação; deposição eletroquímica; e deposição não elétrica. Vide genericamente Cameron, D.S. Cooper, S.J., Dodgson, I.L. Harrison, B. e Jenkins, J. W. "Carbons as Supports for Precious Metal Catalysts", *Catalysis Today*, 7, 113-137 (1990). Os catalisadores compreendendo metais nobres na superfície de um suporte de carvão também são comercialmente disponível, por exemplos, Aldrich Catalog No. 20.593-1, 5% de platina em carvão ativado (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI); Aldrich Catalog no. 20.568-0, 5% de paládio em carvão ativado.

Preferivelmente, o metal nobre é depositado via uma técnica de deposição reativa compreendendo contactar o suporte de carvão com uma solução compreendendo um sal do metal nobre e em seguida hidrolisando-se o sal. Um exemplo de um sal de platina adequado que é relativamente barato é ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). O uso deste sal para depositar platina sobre um suporte de carvão via deposição hidrolítica é ilustrado no Exemplo 3.

Em uma versão desta invenção, o metal nobre é depositado sobre a superfície do suporte de carvão empregando-se uma solução compreendendo um sal de metal nobre em um de seus estados de oxidação mais reduzidos. Por exemplo, em vez de se utilizar um sal de Pt(IV) (por exemplo, H_2PtCl_6), um sal de Pt(II) é utilizado. Em outra versão, platina em

seu estado elementar (por exemplo, platina coloidal) é usada. Empregando-se estes precursores de metal mais reduzido conduz-se a oxidação menor do suporte de carvão e, portanto, grupos funcionais contendo oxigênio sendo formados na superfície do suporte, enquanto o metal nobre está sendo depositado sobre a superfície. Um exemplo de um sal Pt(II) é K_2PtCl_4 . Outro sal Pt(II) potencialmente útil é diaminodinitrito platina (II). O Exemplo 11 mostra que empregando-se este sal para depositar o metal nobre produz-se um catalisador que é mais resistente à lixívia do que um catalisador preparado empregando-se H_2PtCl_6 como o precursor metálico. Sem ficar ligado por qualquer teoria particular, acredita-se que isto é devido ao fato de que a diaminodinitrito platina(II) gera amônia in-situ durante a redução que promove mais remoção dos grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do suporte de carvão. Este benefício, entretanto, deve ser ponderado em relação a um possível perigo de explosão associado com o uso de diaminodinitrito platina(II).

3. Deposição do(s) Promotor(es)

Um promotor(es) pode ser depositado sobre a superfície do suporte de carvão antes da, simultaneamente com ou após a deposição do metal nobre sobre a superfície. Os métodos usados para depositar um promotor sobre a superfície do suporte de carvão são geralmente conhecidos na técnica e incluem os mesmos métodos usados para depositar um metal nobre discutido acima. Em uma versão, uma solução de sal compreendendo o promotor é usada para depositar o promotor. Um sal adequado que pode ser usado para depositar bismuto é $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, um sal adequado que pode ser usado para depositar ferro é $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e um sal adequado que pode ser usado para depositar estanho é $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Deve ser reconhecido que mais do que um promotor pode ser depositado sobre a superfície do suporte de carvão. Os exemplos 13, 14, 15 e 17 demonstram a deposição de um promotor sobre uma suporte de carvão com uma solução de sal

compreendendo um promotor. O Exemplo 18 demonstra a deposição de metais do que um promotor (isto é, ferro e Sn) sobre uma suporte de carvão empregando-se soluções de sal compreendendo os promotores.

Como citado acima, um catalisador compreendendo um metal nobre ligado com pelo menos um promotor é particularmente preferido. Há uma variedade de possíveis técnicas preparativas conhecidas na técnica que podem ser usadas para formar uma liga multi-metálica nas superfícies de suporte. Vide, por exemplo, V. Poncic & 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, Holanda).

Em uma das versões mais preferidas, a deposição reativa é usada para formar partículas metálicas contendo um metal nobre ligado com um promotor. A deposição reativa pode compreender, por exemplo, deposição redutiva em que uma superfície de um suporte de carvão é contactada com uma solução compreendendo: (a) um agente redutor; e (b)(i) um composto compreendendo o metal nobre e um composto compreendendo o promotor, ou (ii) um composto compreendendo tanto o metal nobre como o promotor. Uma larga variedade de agentes redutores pode ser usada, tal como boridreto de sódio, formaldeído, ácido fórmico, formiato de sódio, cloridreto de hidrazina, hidroxilamina e ácido hipofosforoso. Os compostos compreendendo um metal nobre e/ou um promotor incluem, por exemplo:

1. Compostos de haleto. Estes incluem, por exemplo, 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 e TiCl_4 .

2. Compostos de óxido e oxi cloreto. Estes incluem, por exemplo, RuO_4^{2-} e M_2SnO_4 .

3. Compostos de Nitrato. Estes incluem, por exemplo, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

4. Complexos de Amina. Estes incluem, por exemplo,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4[\text{PtCl}_3]_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2[\text{PtCl}_3]_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

5 5. Complexos de Fosfina. Estes incluem, por exemplo, $\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}_2$; $\text{IrClCo}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$; $\text{PtCl}(\text{H}(\text{PR}_3)_2)$, em que cada R é independentemente uma hidrocarbila, tal como metila, etila, propila, fenila etc.

10 6. Complexos organometálicos. Estes incluem, por exemplo, $\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}_4$; $\text{Pd}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$; $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{K}[\text{Sn}(\text{HCOO})_3]$; $\text{Fe}(\text{CO})_5$; $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}$; $\text{Sn}_3(\text{CH}_3)_4$; e $\text{Ti}(\text{OR})_4$, em que cada R é independentemente uma hidrocarbila, tal como metila, etila, propila, fenila etc.

15 7. Complexos de metal nobre/promotor. Estes incluem, por exemplo, $\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_3$ e $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$. Em uma versão particularmente preferida, as reações de hidrólise são usadas para depositar um metal nobre ligado com um promotor. Neste exemplo, os ligandos contendo o metal nobre e o promotor são formados e em seguida hidrolisados para formar agrupamentos de óxido de metal e hidróxido de metal bem misturados na superfície do suporte de carvão. Os ligandos podem ser formados, por exemplo, contactando-se a superfície do suporte com uma solução

20 compreendendo (a) um composto compreendendo o metal nobre e um composto compreendendo o promotor, ou (b) um composto compreendendo tanto o metal nobre como o promotor. Compostos adequados compreendendo um metal nobre e/ou promotor são listados acima com respeito à deposição redutiva. A hidrólise dos ligandos pode ser conseguida, por exemplo,

25 aquecendo-se (por exemplo, em uma temperatura de pelo menos cerca de 60°C) a mistura. O Exemplo 17 demonstra ainda o uso de reações de hidrólise para depositar um metal nobre (isto é, platina) ligado com um promotor (isto é, ferro).

Além das técnicas de deposição acima descritas, há muitas

outras técnicas que podem ser usadas para formar a liga. Estas incluem, por exemplo:

- 5 1. Formar a liga pela introdução de compostos metálicos (que podem ser simples ou complexos, e podem ser covalentes ou iônicos) na superfície do suporte via impregnação, adsorção de uma solução e/ou troca iônica.
2. Formar a liga por co-deposição a vácuo de vapores de metal contendo o metal nobre e o promotor sobre a superfície.
- 10 3. Formar a liga por deposição de um ou mais metais sobre um metal pré-depositado pertencente ao Grupo 8, 9 ou 10 da Tabela Periódica dos Elementos (isto é, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt) via, por exemplo, galvanização eletrolítica ou não elétrica.
- 15 4. Formar a liga por: (a) deposição de complexos metálicos contendo metais no estado de valência zero (por exemplo, complexos de carbonila, pi-alila ou ciclopentadienila do metal nobre e do promotor) na superfície do suporte de carvão; e (b) remover os ligandos, por exemplo, por aquecimento ou redução, para formar as partículas de liga na superfície.
- 20 5. Formar a liga por contato de uma solução contendo um composto metálico (por exemplo, cloreto metálico ou um composto de alquila metálica) com um hidreto metálico pré-depositado contendo um metal pertencente ao Grupo 8, 9 ou 10 da Tabela Periódica dos Elementos.
- 25 6. Formar a liga por co-deposição, simultânea ou seqüencialmente, de complexos metálicos (pré-formados ou formados in situ) contendo os metal(ais) nobre(s) e promotor(es) na superfície do suporte de carvão.
7. Formar a liga por pré-formação das partículas de liga como colóides ou aerossóis e, em seguida, depositar as partículas de liga pré-formadas na superfície do suporte de carvão. Para ilustrar, as partículas coloidais contendo platina e ferro podem ser facilmente formadas por

ebulição de uma solução diluída de H_2PtCl_6 e $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ com uma solução de citrato de sódio. Agentes de proteção (por exemplo, carboidratos, polímeros, sais de nitrogênio quaternário lipofílico) podem ser usados para eficazmente controlar o crescimento das partículas de liga metálica. Esta técnica, portanto, é com frequência útil para formar uma estreita distribuição dos tamanhos das partículas de liga. Deve ser reconhecido que as técnicas acima discutidas para formar uma liga são simplesmente ilustrativas e não exaustivas. Empregando-se os ensinamentos desta especificação e o conhecimento geral da técnica, uma pessoa de habilidade comum na técnica pode rotineiramente determinar quais das numerosas técnicas de preparação de liga conhecidas na técnica são adequadas para um uso particular.

Independente da técnica usada para formar a liga, após os metais terem sido depositados na superfície do suporte de carvão, é com frequência preferível secar o suporte empregando-se, por exemplo, um ambiente não oxidante subatmosférico (preferivelmente, N_2 , um gás nobre, ou ambos). O uso de uma etapa de secagem é particularmente preferido onde a superfície do suporte é para ser subseqüentemente reduzida por aquecimento da superfície (e mesmo mais preferido onde o aquecimento é para ser conduzido em um ambiente não oxidante). Preferivelmente, o suporte é secado para reduzir o conteúdo de umidade do suporte a menos do que cerca de 5% em peso.

Deve ser reconhecido que a redução da superfície do suporte de carvão após a deposição do(s) metal(ais) nobre(s) e promotor(es) tipicamente aumenta a extensão do metal nobre ligado com um promotor. Tal redução também com frequência tende a aumentar o número de partículas situando-se dentro da faixa de tamanhos preferida.

4. Redução da Superfície de Suporte de carvão

Após o suporte de carvão ter sido impregnado com o(s) metal(ais) nobre(s) (e promotor(es), se existirem), a superfície do catalisador

preferivelmente é reduzida. A superfície do catalisador adequadamente pode ser reduzida, por exemplo, aquecendo-se a superfície a uma temperatura de pelo menos cerca de 400°C. É especialmente preferível conduzir este aquecimento em um ambiente não oxidante (por exemplo, nitrogênio, argônio ou hélio). É também mais preferido que a temperatura seja maior do que cerca de 500°C. Ainda mais preferivelmente, a temperatura é de cerca de 550 a cerca de 1200°C e muitíssimo preferivelmente de cerca de 550 a cerca de 900°C. Temperaturas menores do que 400°C tendem a ser insatisfatórias para a remoção dos grupos funcionais contendo oxigênio da superfície do suporte de carvão. Por outro lado, temperaturas maiores do que 1.200°C tendem a reduzir a atividade do catalisador. Temperaturas de cerca de 400 a cerca de 500°C preferivelmente são usadas somente se a superfície do suporte de carvão tiver uma relação de átomo de carbono para átomo de oxigênio de pelo menos cerca de 20:1 antes de o metal nobre ser depositado sobre a superfície.

Em uma versão particularmente preferida, a superfície do catalisador é reduzida por um processo compreendendo expor a superfície a um ambiente redutor. Por exemplo, antes do aquecimento, a amostra de catalisador pode ser pré-tratada com um agente redutor de fase líquida, tal como formaldeído ou ácido fórmico. Mesmo mais preferivelmente, o aquecimento é conduzido na presença de um agente redutor de fase gasosa (o método de aquecer o catalisador na presença de um agente redutor de fase gasosa será às vezes referido como "redução de fase gasosa de elevada temperatura"). Vários agentes redutores de fase gasosa podem ser usados durante o aquecimento, incluindo mas não limitado a H₂, amônia e monóxido de carbono. O gás hidrogênio é o mais preferido porque o pequeno tamanho molecular do hidrogênio permite melhor penetração dentro dos poros mais profundos do suporte de carvão. Preferivelmente, o resto do gás consiste essencialmente de um gás não oxidante, tal como nitrogênio, argônio ou

hélio. O gás pode compreender qualquer concentração finita de H_2 , embora concentrações de H_2 de menos do que 1,0% sejam desvantajosas por causa do tempo que elas necessitam para reduzir a superfície do suporte. Preferivelmente, o gás compreende de cerca de 5 a cerca de 50% em volume de H_2 e muitíssimo preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 25% em volume de H_2 .

A quantidade preferida de tempo em que a superfície do catalisador é aquecida depende da transferência de massa do agente redutor para a superfície do catalisador. Quando o agente redutor é um gás não oxidante compreendendo de cerca de 10 a cerca de 20% em volume de H_2 , a superfície preferivelmente é aquecida de cerca de 15 minutos a cerca de 24 horas a cerca de 550 a cerca de 900°C com uma velocidade espacial de cerca de 1 a cerca de 5000 hora⁻¹. Mais preferivelmente, a velocidade espacial é de cerca de 10 a cerca de 2.500 hora⁻¹ e mesmo mais preferivelmente de cerca de 50 a cerca de 750 h⁻¹. Na versão mais preferida, o tratamento térmico é conduzido nas temperaturas preferidas acima e as velocidades espaciais por de cerca de 1 a cerca de 10 horas. O aquecimento da superfície nas velocidades espaciais de menos do que 1 hora⁻¹ é desvantajoso porque os grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do suporte de carvão podem não ser suficientemente destruídos. Por outro lado, o aquecimento da superfície nas velocidades espaciais maiores do que 5.000 hora⁻¹ não é econômica.

De acordo com esta invenção, foi constatado que os grupos funcionais contendo oxigênio preexistentes na superfície do suporte de carvão não são necessários, ou mesmo desejados, para obterem-se adequadas dispersão e retenção de metal nobre. Sem desejarmos ficar presos a qualquer teoria particular, acredita-se que esta etapa de aquecimento aumenta a interação de platina-carbono sobre o catalisador pela remoção dos grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do suporte de carvão, incluindo

superfície tratando-o com uma solução precursora de metal nobre compreendendo íons de amônio. Alternativamente, após o metal nobre ser depositado sobre a superfície do suporte, o suporte pode ser lavado com uma solução compreendendo íons amônio ou colocado em contato com um gás compreendendo amônia. Muitíssimo preferivelmente, a superfície do catalisador é lavada com amônia aquosa diluída após deposição do metal nobre. Neste exemplo, o catalisador é adicionado a água pura e agitado por algumas horas para umedecer a superfície do catalisador. Em seguida, enquanto continuando a agitar a suspensão catalisadora, uma solução compreendendo íons amônio é adicionada à suspensão catalisadora em uma quantidade suficiente para produzir um pH maior do que 7, mais preferivelmente de cerca de 8 a cerca de 12 e muitíssimo preferivelmente de cerca de 9,5 a cerca de 11,0. Em razão de a temperatura e a pressão não serem críticas, esta etapa preferivelmente é realizada em temperatura ambiente e pressão atmosférica. O Exemplo 10 demonstra ainda este tratamento de redução.

O boroidreto de sódio (NaBH_4) também pode ser usado para reduzir a superfície do catalisador. Como com o tratamento de amina, este tratamento preferivelmente é usado além de outros tratamentos de redução e, muitíssimo preferivelmente, é usado antes da redução de fase gasosa em elevada temperatura. Preferivelmente, após depositar o metal nobre sobre a superfície do suporte, o suporte é lavado com uma solução de NaBH_4 , na presença de NaOH em um pH de cerca de 8 a cerca de 14 por cerca de 15 a cerca de 180 minutos. A quantidade de NaBH_4 usada preferivelmente é suficiente para reduzir todo o metal nobre. Em razão de a temperatura e a pressão não serem críticas, esta etapa preferivelmente é realizada em temperatura ambiente e pressão atmosférica. O Exemplo 12 demonstra ainda este tratamento de redução.

Deve ser reconhecido que qualquer um dos tratamentos acima

que possam ser usados para reduzir a superfície do catalisador também pode ser usado para desoxigenar a superfície do suporte de carvão antes do metal nobre ser depositado sobre a superfície.

C. Uso do Catalisador de Oxidação

5 O catalisador acima descrito pode ser usado para reações de oxidação de fase líquida. Exemplos de tais reações incluem a oxidação de álcoois e polióis para formar aldeídos, cetonas e ácidos (por exemplo, a oxidação de 2-propanol para formar acetona e a oxidação de glicerol para formar gliceraldeído, dihidroxiacetona ou ácido glicérico); a oxidação dos
10 aldeídos para formar ácidos (por exemplo, a oxidação do formaldeído para formar ácido fórmico e a oxidação de furfural para formar ácido 2-furano carboxílico); a oxidação de aminas terciárias para formar aminas secundárias (por exemplo, a oxidação do ácido nitrilotriacético ("NTA") para formar ácido iminodiacético ("IDA")); a oxidação de aminas secundárias para
15 formar aminas primárias (por exemplo, a oxidação de IDA para formar glicina); e a oxidação de vários ácidos (por exemplo, ácido fórmico ou ácido acético) para formar dióxido de carbono e água.

O catalisador acima descrito é especialmente útil nas reações de oxidação de fase líquida em níveis de pH menores do que 7 e, em particular, em níveis de pH menores do que 3. É também especialmente útil na presença de solventes, reagentes, intermediários ou produtos que solubilizam metais nobres. Uma tal reação é a oxidação do PMIDA ou um seu sal para formar N-(fosfonometil) glicina ou um seu sal em um ambiente tendo níveis de pH na faixa de cerca de 1 a cerca de 2. A descrição abaixo
20 descreverá, com particularidade, o uso do catalisador acima descrito para realizar a clivagem oxidativa do PMIDA ou um seu sal para formar N-(fosfonometil) glicina ou um seu sal. Deve ser reconhecido, entretanto, que os princípios descritos abaixo são geralmente aplicáveis a outras reações oxidativas de fase líquida, especialmente aquelas em níveis de pH menores
25

superatmosféricas, enquanto aumentando os custos da planta, tende a melhorar a transferência de fase entre a fase líquida e gasosa e aumentar a taxa de reação de oxidação PMIDA.

Preferivelmente, a reação PMIDA é conduzida em uma temperatura de cerca de 20 a cerca de 180°C, mais preferivelmente de cerca de 50 a cerca de 140°C e muitíssimo preferivelmente de cerca de 80 a cerca de 110°C. Em temperaturas maiores do que cerca de 180°C, as matérias primas tendem a começar a decompor-se lentamente.

A pressão usada durante a oxidação PMIDA geralmente depende da temperatura usada. Preferivelmente, a pressão é suficiente para impedir que a mistura de reação entre em ebulição. Se um gás contendo oxigênio for usado como a fonte de oxigênio, a pressão também preferivelmente é adequada para fazer com que o oxigênio se dissolva dentro da mistura de reação em uma taxa suficiente de modo que a oxidação PMIDA não é limitada devido a um inadequado suprimento de oxigênio. A pressão preferivelmente é pelo menos igual à pressão atmosférica. Mais preferivelmente, a pressão é de cerca de 30 a cerca de 35,153 kg/cm²m.

A concentração do catalisador preferivelmente é de cerca de 0,1 a cerca de 10% em peso ($[\text{massa do catalisador} \div \text{massa de reação total}] \times 100\%$). Mais preferivelmente, a concentração do catalisador é de cerca de 0,2 a cerca de 5% em peso e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,3 a cerca de 1,5% em peso. Concentrações maiores do que cerca de 10% em peso são de difícil filtragem. Por outro lado, concentrações menores do que cerca de 0,1% em peso tendem a produzir taxas de reação inaceitavelmente baixas.

A concentração do reagente PMIDA na corrente de alimentação não é crítica. O uso de solução saturada do reagente PMIDA na água é preferido, embora, para facilidade de operação, o processo seja também operável em menores ou maiores concentrações de reagente PMIDA na corrente de alimentação. Se o catalisador estiver presente na mistura de

reação em uma forma finamente dividida, prefere-se usar uma concentração de reagentes de modo que todos os reagentes e o produto N-(fosfonometil) glicina permaneçam solução, de modo que o catalisador possa ser recuperado para reutilização, por exemplo, por filtragem. Por outro lado, maiores concentrações tendem a aumentar a produção do reator. Alternativamente, se o catalisador estiver presente como uma fase estacionária através da qual o meio de reação e a fonte de oxigênio são passados, pode ser possível utilizarem-se maiores concentrações de reagentes, de modo que uma parte do produto N-(fosfonometil) glicina precipite-se.

10 Deve ser reconhecido que, em relação a muitos processos comerciais comumente praticados, esta invenção permite que sejam usadas maiores temperaturas e concentrações de reagente PMIDA, para preparar N-(fosfonometil) glicina enquanto minimizando a formação de subprodutos. Nos processos comerciais comumente praticados empregando catalisador de somente carbono, é economicamente benéfico minimizar a formação do subproduto NMG formado pela reação de N-(fosfonometil) glicina com o subproduto formaldeído. Com estes processos e catalisadores, temperaturas de cerca de 60 a 90°C e concentrações de reagente PMIDA abaixo de 9,0% em peso ($[\text{massa de reagente PMIDA} \div \text{massa de reação total}] \times 100\%$) tipicamente são usadas para obterem-se rendimentos de custo eficaz e para minimizar a geração de refugo. Nestas temperaturas, a máxima solubilidade da N-(fosfonometil) glicina tipicamente é menor do que 6,5%. Entretanto, com o catalisador de oxidação e o processo de reação desta invenção, a perda de metal nobre do catalisador e a desativação do catalisador foram minimizadas e o formaldeído é mais eficazmente oxidado, desse modo permitindo temperaturas de reação tão elevadas quanto 180°C ou maiores com soluções de reagente PMIDA e suspensões de reagente PMIDA. O uso de temperaturas e concentrações de reator mais elevadas permite que a produção do reator seja aumentada, reduz a quantidade de água que deve ser

Vantagem da invenção

removida antes do isolamento do N-(fosfonometil) glicina, e reduz o custo da manufatura de N-(fosfonometil) glicina. Esta invenção assim fornece benefícios econômicos em relação a muitos processos comerciais comumente praticados.

5 Normalmente, uma concentração de reagente PMIDA de até cerca de 50% em peso ($\frac{\text{massa de reagente PMIDA}}{\text{massa de reação total}} \times 100\%$) pode ser usada (especialmente em uma temperatura de reação de cerca de 20 a cerca de 180°C). Preferivelmente, uma concentração de PMIDA de até cerca de 25% em peso é usada (particularmente em uma temperatura
10 de reação de cerca de 60 a cerca de 150°C). Mais preferivelmente, uma concentração de reagente PMIDA de cerca de 12 a cerca de 18% em peso é usada (particularmente em uma temperatura de reação de cerca de 100 a cerca de 130°C). Concentrações de PMIDA abaixo de 12% em peso podem ser usadas, porém seu uso é menos econômico porque menos produto N-
15 (fosfonometil) glicina é produzido em cada ciclo de reator e mais água deve ser removida e energia usada por unidade de produto N-(fosfonometil) glicina produzido. Temperaturas mais baixas (isto é, temperaturas menores do que 100°C) com frequência tendem a ser menos vantajosas porque a solubilidade do reagente PMIDA e produto N-(fosfonometil) glicina é
20 reduzida em tais temperaturas.

A fonte de oxigênio para a reação de oxidação PMIDA pode ser qualquer gás contendo oxigênio ou um oxigênio dissolvido compreendendo líquido. Preferivelmente, a fonte de oxigênio é um gás contendo oxigênio. Como aqui usado, um "gás contendo oxigênio" é
25 qualquer mistura gasosa compreendendo oxigênio molecular que opcionalmente possa compreender um ou mais diluentes que sejam não-reativos com o oxigênio ou com o reagente ou produto sob as condições reativas. Exemplos de tais gases são o ar, oxigênio molecular puro ou oxigênio molecular diluído com hélio, argônio, nitrogênio ou outros gases

não oxidantes. Por razões econômicas, a fonte de oxigênio mais preferivelmente é ar ou oxigênio molecular puro.

O oxigênio pode ser introduzido por qualquer meio convencional dentro do meio de reação de uma maneira que mantenha a concentração de oxigênio dissolvido na mistura de reação no nível desejado. Se um gás contendo oxigênio for usado, ele preferivelmente é introduzido dentro do meio de reação de uma maneira que maximiza o contato do gás com a solução de reação. Tal contato pode ser obtido, por exemplo, dispersando-se o gás através de um difusor tal como uma frita porosa ou por agitação, sacudimento ou outros métodos conhecidos daqueles hábeis na técnica.

A taxa de alimentação de oxigênio preferivelmente é de modo que a reação de oxidação PMIDA não é limitada pelo suprimento de oxigênio. Se a concentração de oxigênio dissolvido for demasiado elevada, entretanto, a superfície do catalisador tende a tornar-se prejudicialmente oxidada, o que, por sua vez, tende a conduzir a mais lixívia e atividade de formaldeído diminuída (o que, por sua vez, conduz a mais NMG sendo produzido).

Genericamente, é preferido utilizar-se uma taxa de alimentação de oxigênio de modo que pelo menos cerca de 40% do oxigênio sejam utilizados. Mais preferivelmente, a taxa de alimentação de oxigênio é tal que pelo menos cerca de 80% do oxigênio são utilizados. Muitíssimo preferivelmente, a taxa é tal que pelo menos cerca de 90% do oxigênio são utilizados. Como aqui usado, a percentagem de oxigênio utilizado iguala: (a taxa de consumo de oxigênio total ÷ taxa de alimentação de oxigênio) x 100%. A expressão "taxa de consumo de oxigênio total" significa a soma de: (i) taxa de consumo de oxigênio ("R_i") da reação de oxidação do reagente PMIDA para formar o produto N-(fosfonometil) glicina e formaldeído, (ii) a taxa de consumo de oxigênio ("R_{ii}") da reação de oxidação do formaldeído

com a invenção indicam que, se pequenas quantidades de ácido fórmico, formaldeído ou uma combinação deles forem adicionadas à solução de reação, o catalisador preferencialmente realiza a oxidação do ácido fórmico ou formaldeído antes dele efetuar a oxidação do reagente PMIDA e, subseqüentemente, será mais ativo na realização da oxidação do ácido fórmico e formaldeído durante a oxidação PMIDA. Preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 5,0% em peso ($[(\text{massa de ácido fórmico, formaldeído ou uma combinação deles} \div \text{massa da reação total}) \times 100\%]$) de agente redutor sacrificial são adicionados, mais preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 3,0% em peso de agente redutor sacrificial são adicionados e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 1,0% em peso de agente redutor sacrificial são adicionados.

Em uma versão preferida, formaldeído e ácido fórmico são reciclados de volta dentro da mistura de reação para uso em subseqüente ciclos. Neste exemplo, a corrente de reciclagem pode ser usada para solubilizar o reagente PMIDA nos subseqüentes ciclos.

Tipicamente, a concentração de N-(fosfonometil) glicina na mistura produto pode ser tão grande quanto 40% em peso, ou maior. Preferivelmente, a concentração de N-(fosfonometil) glicina é de cerca de 5 a cerca de 40%, mais preferivelmente de cerca de 8 a cerca de 20% e ainda mais preferivelmente de cerca de 9 a cerca de 15%. Concentrações de formaldeído na mistura produto são tipicamente menores do que cerca de 0,5% em peso, mais preferivelmente menores do que cerca de 0,3% e ainda mais preferivelmente menores do que cerca de 0,15%.

Em seguida à oxidação, o catalisador preferivelmente é subseqüentemente separado por filtragem. O produto N-(fosfonometil) glicina pode então ser isolado por precipitação, por exemplo, por evaporação de uma parte da água e esfriamento.

Deve ser reconhecido que o catalisador desta invenção tem a

capacidade de ser reutilizado por diversos ciclos, dependendo de quão oxidada sua superfície torna-se com o uso. Mesmo após o catalisador tornar-se pesadamente oxidado, ele pode ser reutilizado ao ser reativado. Para reativar um catalisador tendo uma superfície pesadamente oxidada, a superfície preferivelmente é primeiro lavada para remover os orgânicos da superfície. Ela então preferivelmente é reduzida da mesma maneira que um catalisador é reduzido após o metal nobre ser depositado sobre a superfície do suporte, como descrito acima.

V. Exemplos

Os seguintes exemplos são destinados a ilustrar e explicar mais o processo da presente invenção.

Exemplo 1. Medição do volume de poros do suporte de carvão

Um instrumento de área de superfície e distribuição de volume de poros Micromeritics ASAP 2000 foi usado para obter os dados. A determinação da área de superfície envolve expor um peso conhecido de um sólido à alguma pressão definida de um adsorbato não-específico em uma constante temperatura, por ex., na temperatura do nitrogênio líquido, -196°C . Durante o equilíbrio, as moléculas de gás deixam o gás volumoso para adsorver sobre a superfície que causa o número médio de moléculas do gás volumoso diminuir, o que, por sua vez, diminui a pressão. A pressão relativa em equilíbrio, p , como uma fração da pressão do vapor de saturação, p_0 , do gás é registrada. Combinando-se esta diminuição de pressão com os volumes do vaso e da amostra, a quantidade (isto é, o número de moléculas) de gás adsorvida pode ser calculada pela aplicação das leis de gás ideal. Estes dados são medidos em pressões relativas (p/p_0) de aproximadamente 0,1 a 0,3, em que a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para adsorção de multicamadas se aplica. Com o número de moléculas de gás adsorvidas conhecido, é possível calcular-se a área de superfície empregando-se a área de seção transversal “conhecida” do adsorbato. Para casos em que somente

adsorção física devida a forças Van der Waals ocorre (isto é, isothermas Langmuir Tipo I) a determinação da área de superfície das mudanças observadas na pressão é realizada usando-se a equação BET. O tamanho dos poros e as distribuições dos tamanhos dos poros são calculados obtendo-se dados de pressão relativa aproximando-se de $p/p_0 = 1$, isto é, no regime em que adsorção de multicamadas e condensação capilar ocorrem. Aplicando-se a equação de Kelvin e os métodos desenvolvidos por Barrett, Joyner e Halenda (BJH), o volume e área dos poros podem ser obtidos.

Exemplo 2. Desoxigenação a elevadas temperaturas de um suporte de carvão.

Os procedimentos de desoxigenação a elevadas temperaturas descritos nos exemplos a seguir podem ser usados com qualquer suporte de carvão para produzir um suporte de carvão desoxigenado.

Desoxigenação a Elevadas Temperaturas de Etapa Única #1 Empregando-se Gás $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Um suporte de carvão ativado (2,5 g) foi colocado dentro de um tubo de quartzo de 1,9 cm D.I. x 40,6 cm comprimento. O tubo foi conectado a uma corrente de gás resultando de um espargimento de uma corrente de N_2 por 70 a 100 ml/min. através de uma solução aquosa de 10% NH_4OH a 70°C. O tubo de quartzo então foi colocado dentro de um forno tubular de 30,5 cm pré-aquecido e pirolisado a 930°C por 60 min e em seguida esfriado à temperatura ambiente sob uma atmosfera de N_2 seco sem contactar qualquer ar.

Desoxigenação a Elevadas Temperaturas de Etapa Única #2 Empregando Gás $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Um suporte de carvão ativado (3,55 g) foi colocado dentro de um tubo de quartzo de 1,9 cm D.I. x 35,6 cm de comprimento. O tubo foi conectado a correntes de 50 ml/min de gás NH_3 e 89 ml/min de vapor e então colocado dentro de um forno tubular de 30,5 cm pré-aquecido e pirolisado a

930°C por 30 minutos. O tubo subsequentemente foi esfriado à temperatura ambiente sob uma atmosfera de N₂ seca sem qualquer contato com ar.

Para mostrar as desvantagens da desoxigenação do suporte de carvão antes de dispersar o metal nobre sobre a superfície do suporte, os desempenhos dos seguintes dois catalisadores foram comparados: um tendo um suporte de carvão, que foi desoxigenado empregando-se o tratamento acima antes da platina ser dispersa sobre sua superfície; e um tendo um suporte de carvão SA-30 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, Va), que foi usado como recebido da Westvaco. A platina foi dispersa sobre as superfícies dos suportes de carbono empregando-se a técnica descrita no Exemplo 3 abaixo. Os catalisadores então foram reduzidos. Em um experimento, os catalisadores foram reduzidos empregando-se NaPH₄ (vide Exemplo 12 para protocolo). Em um segundo experimento, os catalisadores foram reduzidos aquecendo-os em 20% H₂ e 80% argônio por 8 horas a 640°C.

Os catalisadores reduzidos foram usados para catalisar a oxidação do PMIDA em N-(fosfonometil) glicina (isto é, “glifosato”) empregando-se as condições de reação expostas no Exemplo 5. A Tabela 1 mostra os resultados. O uso de suporte de carvão desoxigenado resultou em menores valores de dessorção de CO, menos lixívia de metal nobre, mais elevada atividade de formaldeído e mais curtos tempos de reação.

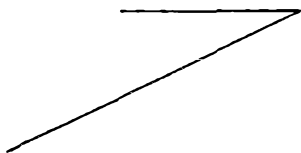
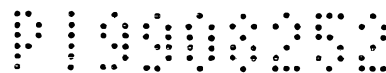


TABELA 1
Efeito da Desoxigenação do Suporte de carvão antes de Dispersar Metal Nobre sobre sua Superfície

Tratamento de oxigenação	Dessorção de CO do suporte de carvão (mmol/g)	Redução	Pt em sol. ($\mu\text{g/g}$ glif. prod.)	CH ₂ O (mg/g glif. prod.)	Tempo de reação (min)
Desoxigenação a elevadas temperaturas de única etapa #2	0,23	NaBH ₄ reduzido (Ex. 12)	8,6	28,5	35,1
SA-30, usado como recebido	1,99	o mesmo	54,3	43,1	62,7
Desoxigenação a elevadas temperaturas de única etapa #2	0,23	8 h a 640°C em 20% H ₂ , 80% Ar	4,8	15,6	29,8
SA-30, usado como recebido	1,99	o mesmo	31	19,7	50,7

1. Quando $\geq 98\%$ de PMIDA foi consumido.



Exemplo 3. Deposição de platina sobre a superfície de um suporte de carvão.

Vinte gramas de carvão ativado NUCHAR SA-30 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA) foram transformados em 2 l de água por 2 horas. Em seguida, 2,81 gramas de H_2PtCl_6 , dissolvidos em cerca de 900 ml de água foram adicionados em gotas durante um período de 3 a 4 horas. Após a solução de H_2PtCl_6 ter sido completamente adicionada, a suspensão foi agitada por 90 minutos mais. O pH da suspensão então foi reajustado a 10,5 usando-se NaOH e agitado por 10 a 14 horas mais. A suspensão resultante foi filtrada e lavada com água até o filtrado alcançar uma condutividade constante. A torta úmida foi secada a $125^\circ C$ sob vácuo por 10 a 24 horas. Este material produziu 5% de platina sobre carbono na redução.

Deve ser reconhecido que o procedimento acima pode ser usado para depositar platina sobre a superfície dos outros suportes de carbono também.

Exemplo 4. Redução de hidrogênio a elevada temperatura de um suporte de carvão

Aproximadamente 5,8 g de um catalisador não reduzido, seco, consistindo de 5% de platina sobre um suporte de carvão NUCHAR SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, VA), foram desidratados in situ a $135^\circ C$ em argônio por uma hora antes de serem reduzidos a $640^\circ C$ com 20% H_2 em argônio por 11 horas. No esfriamento à temperatura ambiente sob 20% H_2 em argônio, o catalisador estava pronto para uso.

Deve ser reconhecido que o procedimento acima pode ser usado para aquecer outros suportes de carbono também.

Exemplo 5. Uso do Catalisador para Oxidar PMIDA em N-(fosfonometil) glicina.

Este exemplo demonstra o uso de redução de fase gasosa em elevada temperatura, para melhorar o desempenho do catalisador.

Um catalisador Aldrich, consistindo de 5% de platina sobre um suporte de carvão ativado (catálogo no. 20.593-1, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI), foi aquecido a 640°C por 4-6 horas, na presença de 20% H₂ e 80% argônio. Subseqüentemente, ele foi usado para catalisar a oxidação de PMIDA em glifosato. Seu desempenho foi comparado ao desempenho de uma amostra do catalisador Aldrich, que foi usada como recebida da Aldrich.

A reação de oxidação de PMIDA foi conduzida em um reator de vidro de 200 ml empregando-se 11,48 g de PMIDA, 0,5% catalisador (base seca), uma massa de reação total de 140 g, uma temperatura de 90°C, uma pressão de 3,515 kg/cm², uma taxa de agitação de 900 rpm e uma taxa de fluxo de oxigênio de 100 ml/min.

A Tabela 2 mostra os resultados. O catalisador reduzido por hidrogênio em temperatura elevada tinha menos lixívia, melhor atividade de formaldeído e produziu menos NMG. Além disso, o tempo de reação foi encurtado em 30% quando o catalisador reduzido por hidrogênio em temperatura elevada foi usado.



TABELA 2**Oxidação PMIDA**Resultados para 5% Pt sobre Carvão Ativado (Aldrich Cat. no. 20.593-1)

Catalisador	Como recebido	Temperatura alta, H₂ reduzido
PMIDA (%)	0,4619	0,4430
N-(fosfonometil) glicina (%)	5,58	5,54
HCO ₂ H (mg/g glif. Prod.)	46,99	35,87
CH ₂ (mg/g glif. prod.)	32,96	14,60
NMG(mg/g glif. prod.)	3,58	1,32
AMPA (ppm)	172,5	182,0
Ponto final (min.)	64,67	44,17
Pt em solução (µg/glif. Prod.)	32,26	10,50
% de Pt perdida	0,72	0,232

Exemplo 6. Mais Exemplos Mostrando o Uso de Catalisador para Oxidar PMIDA em N-(fosfonometil) glicina.

Este exemplo demonstra o uso do tratamento de redução de fase gasosa a temperatura elevada e lavagem de amônia para melhorar o desempenho do catalisador.

Os desempenhos de seis catalisadores na catalisação da oxidação PMIDA foram comparados. Estes catalisadores foram: (a) um catalisador consistindo de 5% de platina sobre um suporte de carvão ativado (Catálogo no. 33.015-9, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI); (b) o catalisador após ser lavado com amônia (a lavagem com amônia foi conduzida usando-se a mesma técnica descrita no Exemplo 10, exceto que o pH da suspensão de catalisador foi ajustado para e mantido em 11,0 em vez de 9,5); (c) o catalisador após ser aquecido a 75°C em 20% H₂ e 80% argônio por 4-6 horas (GPR@75°C); (d) o catalisador após ser aquecido a 640°C por 4-6 horas na presença de 20% H₂ e 80% argônio (GPR@640°C); e (e) dois catalisadores após serem lavados com amônia e em seguida aquecidos a 640°C por 4-6 h, na presença de 20% H₂ e 80% argônio. As condições de reação de oxidação de PMIDA foram as mesmas que no Exemplo 5.

A Tabela 3 mostra os resultados. O catalisador não-tratado mostrou lixívia e atividade de formaldeído relativamente elevadas. A redução de fase gasosa a elevada temperatura a 640°C na presença de H₂ conduz à maior diminuição da lixívia e aumento da atividade do formaldeído. O aquecimento do catalisador a 75°C em 20% H₂ a 75°C diminuiu a lixívia a um menor grau, porém não aumentou a atividade do formaldeído.



TABELA 3
Resultados da Oxidação PMIDA para 5% Pt sobre Carvão Ativado (Aldrich Cat. No. 33.015-9)

Catalisador	Como recebido	Lavagem NH ₃ w/o GPR ¹	GPR@75°C	GPR@640°C	Lavagem NH ₃ + GPR@640°C	Lavagem NH ₃ + GPR@640°C
PMIDA (%)	ND	ND	ND	0,097	0,083	ND
Glicolato (%)	5,87	5,65	5,81	5,89	5,85	5,91
HCO ₂ H (mg/g glif. prod.)	43,46	43,65	38,97	42,14	46,91	52,12
CH ₂ (mg/g glif. prod.)	19,39	22,73	19,85	13,78	15,70	17,61
NMG(mg/g glif. prod.)	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
Ponto final (min.)	39,33	44,33	38	31,42	34,33	33,33
Pt em solução (µg/glif. Prod.)	42,59	40,71	27,54	5,26	5,30	4,23
% de Pt perdida	1	0,92	0,64	0,12	0,12	0,1

1. "GPR" significa redução em H₂

2. "ND" significa não detectado.

No experimento a seguir, cinco catálogos foram analisados, enquanto catalisando a oxidação de PMIDA. Estes catalisadores foram: (a) um catalisador consistindo de 5% de platina sobre NUCHAR SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, VA); (b) o catalisador após ser tratado com NaBH_4 (vide Exemplo 12 para protocolo); (c) o catalisador após ser aquecido a 75°C em 20% H_2 e 80% de argônio por 4-6 horas (GPR@ 75°C); (d) o catalisador após ser aquecido a 640°C em 20% H_2 e 80% argônio por 4-6 h (GPR@ 640°C); (e) o mesmo catalisador após ser lavado com amônia (empregando-se a mesma técnica descrita no Exemplo 10) e em seguida aquecido a 640°C em 20% H_2 e 80% argônio por 4-6 horas. As condições de reação foram as mesmas que aquelas do Exemplo 5.

A Tabela 4 mostra os resultados. O catalisador não-reagido apresentou lixívia de platina relativamente elevada e baixa atividade de formaldeído. O catalisador também apresentou elevada lixívia e baixa atividade de formaldeído após ser tratado com NaBH_4 , como ocorreu com GPR@ 75°C . Ao contrário, GPR@ 640°C mostrou uma maior atividade de formaldeído e menos lixívia.



TABELA 4
Resultados de Oxidação PMIDA Empregando-se 5% Pt sobre NUCHAR SA-30

Catalisador	Não reduzido	NaBH ₄ reduzido	GPR@75°C	GPR@640°C	Lavagem NH ₃ + GPR@640°C
Glifosato (%)	2,50	5,71	4,92	5,17	5,19
HCO ₂ H (mg/g glif. prod.)	59,56	51,14	57,85	30,85	38,21
CH ₂ O (mg/g glif. prod.)	115,28	43,13	48,52	19,67	20,79
NMG(mg/g glif. prod.)	1,64	2,17	6,41	0,37	1,73
AMPA (ppm)	58,16	193,9	174,0	138,5	156,3
Ponto final (min.)	62,67	62,67	70,67	50,67	59,33
Pt em solução (µg/glif. Prod.)	84,00	54,29	81,30	30,95	19,27
% de Pt perdida	0,84	1,24	1,6	0,64	0,4

Exemplo 7. Efeito das relações de C/O e O/Pt na superfície do catalisador.

A relação de átomo de carbono para átomo de oxigênio e a relação de átomo de oxigênio para átomo de platina nas superfícies de vários catalisadores frescos foram analisadas empregando-se um PHI Quantum
5 2000 ESCA Microprobe Spectrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN). A análise da superfície foi realizada por espectroscopia eletrônica para análise química (“ESCA”) com o instrumento em um modo de retardo com o analisador em energia de passagem de banda fixa (resolução constante). A análise acarreta irradiação da amostra com raios-x suaves, por ex., Al K α
10 (1486.6 eV), cuja energia é suficiente para ionizar o núcleo e os elétrons de valência. Os elétrons ejetados deixam a amostra com uma energia cinética que iguala a diferença entre a radiação excitante e a “energia de ligação” do elétron (ignorando os efeitos da função de trabalho). Em razão de somente os elétrons elásticos, isto é, aqueles que não sofreram perda de energia por
15 qualquer evento inelástico, serem medidos no pico de fotoelétron e em razão de o trajeto livre de meio inelástico de elétrons dos sólidos ser curto, ESCA é inerentemente uma técnica sensível de superfície. A energia cinética dos elétrons é medida usando-se um analisador eletrostático e o número de elétrons é determinado usando-se um multiplicador de elétrons. Os dados são
20 apresentados como o número de elétrons detectados versus a energia de ligação dos elétrons. Espectros de exame ESCA foram tomados usando-se raios-x K α Al monocromáticos para excitação dos fotoelétrons com o analisador ajustado para uma energia de passagem de banda de 117 eV. A fonte de raios-x foi operada em potência de 40 watts e os dados foram
25 coletados do local de 200 μ m da amostra sendo irradiada. Estas condições forneceram elevada sensibilidade, porém baixa resolução de energia. Os espectros foram acumulados um tamanho de etapa de 1,0 eV através da região de 1100 eV a 0 eV e coadicionando-se varreduras repetitivas para obter-se sinal/ruído aceitável nos dados. Os elementos presentes foram

identificados e quantificados usando-se o processamento de dados padrão e os procedimentos de análise fornecidos com a instrumentação pelo vendedor. Pelas intensidades relativas dos picos de fotoelétrons, as concentrações atômicas relativas dos elementos Pt/C/O são obtidas. A análise ESCA é geralmente citada como tendo uma precisão de $\pm 20\%$, usando-se fatores de resposta tabulados para uma configuração de instrumento particular.

A Tabela 5 mostra as relações C/O e O/Pt na superfície de cada catalisador fresco e a quantidade de lixívia para cada um dos catalisadores durante uma reação de oxidação PMIDA de ciclo único.

10

TABELA 5
Efeitos das Relações C/O e O/Pt Durante Oxidação PMIDA¹

Catalisador	Tratamento de redução após dep. De metal nobre	Relação C/O	Relação O/Pt	Pt em solução ($\mu\text{g/g}$) ²	CH ₂ O (mg/g) ³
5% Pt sobre carbono deoxigenado ⁵	NaBH ₄ reduzido	23,7	3	ND ⁴	
o mesmo	Pt (II) ⁶ 640°C/9 h/10% H ₂	35,3	17	1,2	24,44
o mesmo	NaBH ₄ reduzido	21,1	3	6,9	
Cat; Aldrich n° 33015-9	640°C/6 h/20% H ₂	67,9	3	5,2	13,78
o mesmo	75°C/6 h/20% H ₂	13,4	10	27,5	19,85
o mesmo	Usado como recebido	13,3	10	42,6	19,39
Cat; Aldrich n° 20593-1	640°C/6 h/20% H ₂ Lavagem NH ₃ /pH=11	45,2	7	10,5	21,90
o mesmo	640°C/6 h/20% H ₂	37,7	10	10,5	14,60
o mesmo	Usado como recebido	9,1	26	32,3	32,96
5% Pt sobre Carbono Westvaco SA-30	640°C/7 h/20% H ₂ Lavagem NH ₃ /pH=9,5	67,7	8	19,3	20,79
o mesmo	640°C/3 h/20% H ₂	63,3	8	30,9	19,67
o mesmo	75°C/7 h/20% H ₂	13,2	32	81,3	48,52

1. As condições de reação foram as mesmas usadas no Exemplo 5.
2. μg Pt que lixivaram dentro da solução por grama de glifosato produzido.
3. mg de formaldeído por grama de glifosato produzido.
4. "ND" significa não detectado.
5. O suporte de carvão foi desoxigenado empregando-se a técnica de desoxigenação a elevada temperatura de etapa única #2 descrita no Exemplo 2.
6. A Pt foi depositada usando-se diaminodinitrito P(II) como descrito no Exemplo 11.

Exemplo 8. Análise da superfície do catalisador usando-se análise termogravimétrica com espectroscopia de massa em-linha (TGA-MS).

A concentração de grupos funcionais contendo oxigênio nas superfícies dos vários catalisadores frescos foi determinada por análise termogravimétrica com espectroscopia de massa em-linha (TGA-MS) sob hélio. Para realizar esta análise, uma amostra seca (100 mg) de catalisador fresco é colocada dentro de uma xícara de cerâmica em uma balança Mettler. A atmosfera circundando a amostra então é purgada com hélio usando-se uma taxa de fluxo de 150 ml/min em temperatura ambiente por 10 minutos. A temperatura subsequente é elevada a 10°C por minuto de 20 a 900°C e em seguida mantida em 900°C por 30 minutos. As dessorções do monóxido de carbono e dióxido de carbono são medidas por um espectrômetro de massa em linha. O espectrômetro de massa é calibrado em um experimento separado usando-se uma amostra de monohidrato de oxalato de cálcio sob as mesmas condições.

A Tabela 6 mostra a quantidade de monóxido de carbono dessorvido por grama de cada catalisador empregando-se TGA-MS e a quantidade de lixívia para cada um dos catalisadores durante uma reação de oxidação PMIDA de ciclo único usando-se as mesmas condições de reação que no Exemplo 5. Como a Tabela 6 mostra, a lixívia tende a diminuir quando a quantidade de dessorção de CO diminui e é particularmente baixa quando a dessorção não é maior do que 1,2 mmol/g (mmol CO dessorvido por grama de catalisador).



TABELA 6
Efeitos dos Grupos Funcionais Contendo Oxigênio, que Dessorvem da Superfície do Catalisador como CO durante TGA-MS

Catalisador	Tratamento de redução	TGA-MS (mmol/g) ¹	Pt. em sol. (µg/g) ²	CH ₂ O (mg/g) ³
Cat. Aldrich #33015-9	640°C/6 h/20% H ₂	0,41	5,2	13,78
o mesmo	640°C/6 h/20% H ₂ Lavagem NH ₃ /pH=9,5	0,38	5,3	15,70
o mesmo	75°C/6 h/20% H ₂	1,87	27,5	19,85
o mesmo	Lavagem NH ₃ /pH=9,5	1,59	40,7	22,73
o mesmo	Usado como recebido	1,84	42,6	19,39

1. mmol de CO por grama de catalisador

2. µg de metal nobre que lixívia dentro da solução por grama de glifosato produzido

3. mg de formaldeído por g de glifosato produzido

Exemplo 9 - Efeito da temperatura durante redução de fase gasosa de elevada temperatura.

Este exemplo demonstra os efeitos de utilizarem-se várias temperaturas quando aquecendo o catalisador na presença de um agente redutor.

Um catalisador não-reduzido tendo 5% de platina sobre um suporte de carvão ativado (que foi desoxigenado usando-se a técnica de desoxigenação de elevada temperatura de etapa única #2 descrita no Exemplo 2 antes de a platina ser depositada) foi aquecido em várias temperaturas em 10% H₂ e 90% de argônio por cerca de 2 horas. O catalisador então foi usado para catalisar a reação de oxidação de PMIDA. A reação foi conduzida em um reator de vidro de 250 ml usando-se 5 g PMIDA, 0,157% catalisador (base seca), 200 g de massa de reação total, uma temperatura de 80°C, uma pressão de 0 kg/cm² e uma taxa de fluxo de oxigênio de 150 ml/min.

Os resultados são mostrados na Tabela 7. Aumentando-se a temperatura de redução de 125°C para 600°C reduz-se a quantidade de lixívia de metal nobre e aumenta-se a atividade de oxidação de formaldeído durante a reação de oxidação de PMIDA em Glifosato.

TABELA 7

Efeitos da Temperatura de Redução

Temperatura de redução (°C)	Pt. em sol. (normalizada ¹)	CH ₂ O (normalizado ²)	Relação C/O	Relação O/Pt
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. Um valor normalizado de 1,00 corresponde à quantidade mais elevada de Pt observada em solução durante este experimento.

5 2. Um valor normalizado de 1,00 corresponde à mais elevada atividade de formaldeído durante este experimento.

Exemplo 10. Lavagem do catalisador com amônia

Um catalisador não-reduzido (6,22 g) consistindo de 5% de platina sobre um suporte de carvão ativado (que foi desoxigenado usando-se uma técnica de desoxigenação de elevada temperatura de etapa única #2 descrita no Exemplo 2 antes de a platina ser depositada sobre o suporte) foi transformado em suspensão em 500 ml de água por 30 minutos. Em seguida, o pH da suspensão foi ajustado a 9,5 com amônia aquosa diluída e a suspensão foi agitada por uma hora, com amônia aquosa sendo periodicamente adicionada para manter o pH a 9,5. A suspensão resultante foi filtrada e lavada uma vez com cerca de 300 ml de água. A torta úmida foi então secada a 125°C sob vácuo por cerca de 12 horas. Este catalisador foi aquecido a 640°C por 11 horas em 10% H₂ e 90% argônio e em seguida comparado com dois outros catalisadores consistindo de 5% de platina sobre carvão ativado NUCHAR:

(a) um reduzido em temperatura ambiente com NaBH₄ (vide Exemplo 12 para protocolo) e (b) um aquecido a 640°C em 10% H₂ e 90% argônio por 11 horas. As reações foram as mesmas do Exemplo 5.

Os resultados são mostrados na Tabela 8. A lixívia de platina foi a mais baixa com o catalisador que foi lavado com amônia antes da redução de hidrogênio a elevada temperatura.

TABELA 8

P l o s o s o s o

Efeitos da Lavagem da Amônia

Catalisador	CH ₂ O (mg/g) ¹	HCO ₂ H (mg/g)	NMG (mg/g)	Pt. em sol. (μg/g)
Lavado com NH ₃ , temperatura elevada, H ₂ reduzido	10,62	28,79	0,83	0,50
Temperatura elevada, H ₂ reduzido	14,97	27,82	1,38	4,64
Temperatura ambiente, NaEH ₄ reduzido	28,51	70,16	2,59	3,64

1. Estas quantidades são por grama de glifosato produzido.

Exemplo 11. Uso de um precursor de metal nobre menos oxidante.

5 Platina foi depositada sobre um suporte de carvão ativado usando-se diaminodinitrito platina (II). Aproximadamente 20g de um suporte de carvão ativado foram desoxigenados usando-se a técnica de desoxigenação de elevada temperatura de única etapa #2 descrita no Exemplo 2. Em seguida, ele foi transformado em suspensão em 2 l de água por 2 horas.

10 Aproximadamente 51,3 g de uma solução de 3,4% de diaminodinitrito platina (II) foram diluídos a 400 g com água, em seguida foram adicionados em gotas durante um período de 3-4 horas. Após a adição estar completa, a agitação foi continuada por mais 90 minutos. O pH foi reajustado a 10,5 pela adição de NaOH aquoso diluído, e a agitação foi conduzida por mais 10-14

15 horas. A suspensão então foi filtrada e lavada com uma quantidade abundante de água, até que o filtrado alcançasse condutividade constante. A torta úmida foi secada a 125°C sob vácuo por 10-24 horas. O catalisador resultante foi aquecido a 640°C por 4-6 horas em 10% H₂ e 90% argônio.

Um controle foi preparado usando-se H₂PtCl₆ para depositar platina sobre o mesmo carbono. O controle foi aquecido sob as mesmas condições que o catalisador preparado usando-se diaminodinitrito platina (II).

20

Estes catalisadores foram comparados enquanto catalisando a reação de oxidação PMIDA. As condições de reação foram as mesmas do Exemplo 5.

O catalisador preparado usando-se diaminodinitroplatina (II) mostrou menos lixivia do que o controle. Somente 1,21 μg de platina por grama de glifosato produzido lixivaram em solução, que foi de cerca de três vezes melhor do que o controle.

5 Exemplo 12. Redução da superfície do catalisador usando-se NaBH_4 .

A finalidade deste exemplo é demonstrar os efeitos da redução do catalisador usando-se NaBH_4 .

Aproximadamente 5 g de um suporte de carvão ativado (que foi desoxidado usando-se a técnica de desoxigenação de elevada temperatura de etapa única #2 descrita no Exemplo 2 antes de a platina ter sido depositada sobre o suporte) foram transformados em suspensão com 85 ml de água destilada em um frasco de fundo redondo de 250 ml. Em seguida, 0,706 g de H_2PtCl_6 em 28 ml de água destilada foram adicionados à suspensão em uma taxa de cerca de 1 ml por 100 segundos com o vácuo ainda sendo aplicado.

15 Após agitar durante a noite no vácuo, o reator foi trazido para pressão atmosférica pela admissão de um fluxo de N_2 . Após permitir que a suspensão se assentasse, aproximadamente 30 ml de sobrenadante incolor foram decantados. A suspensão restante foi transferida para um fundo redondo de Teflon de 100 ml. Neste ponto, o pH foi ajustado para 12,2 com 0,3 g de

20 NaOH . Em seguida, 2,3 ml de NaBH_4 em NaOH 14 M foram adicionados a 0,075 ml/min. Subseqüentemente, a suspensão resultante foi agitada por uma hora, filtrada e lavada cinco vezes com 50 ml de água destilada. O catalisador então foi secado a 125°C e 6 mmHg por 12 horas.

O catalisador resultante foi usado para catalisar a oxidação de

25 PMIDA. A reação foi conduzida em um reator de aço inoxidável de 300 ml empregando-se 0,5% de catalisador, 8,2% de PMIDA, uma massa de reação total de 180 g, uma pressão de $4,569 \text{ kg/cm}^2$, uma temperatura de 90°C , uma taxa de agitação de 900 rpm e uma taxa de alimentação de oxigênio de 72 ml/min.

Um experimento de controle também foi conduzido nas mesmas condições de reação empregando-se 5,23% de platina sobre um suporte de carvão ativado (que foi desoxigenado empregando-se a técnica de desoxigenação a elevada temperatura de única-etapa #2 descrita no Exemplo 2 antes de a platina ter sido depositada sobre o suporte).

A Tabela 9 mostra os resultados empregando-se o catalisador reduzido NaBH_4 , e a Tabela 10 mostra os resultados do experimento de controle. Reduzindo-se com NaBH_4 reduziu-se a quantidade de lixívia de metal nobre. Também reduziu-se a quantidade de formaldeído e NMG após um período de uso.

TABELA 9Resultados Empregando-se Catalisador Tratado com NaBH_4

Execução	1	2	3	4	5	6
Glifosato (%)	5,79	5,81	5,75	5,74	5,79	5,77
PMIDA (%)	0,23	0,03	0,13	0,22	0,13	0,13
CH_2O (mg/g glif.)	28,5	31,5	47,8	38,8	41,6	45,8
HCO_2H (mg/g glif.)	70,2	90,5	100,5	96,6	98,3	99,0
AMPA/MAMPA (%)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
NMG (mg/g glif.)	2,6	3,6	3,6	4,2	4,7	4,7
Pt em solução ($\mu\text{g/g}$ glif.)	3,64	8,60	5,22	6,96	6,91	5,20
% de Pt perdida	0,20	0,20	0,12	0,16	0,16	0,12

TABELA 10Resultados Empregando-se Catalisador que não foi tratado com NaBH_4

Execução	1	2	3	4	5	6
Glifosato (%)	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 (mg/g glif.)	20,9	23,6	38,4	44,2	47,7	58,3
HCO_2H (mg/g glif.)	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 glif.)	1,5	3,0	5,4	6,9	10,6	7,3
Pt em solução ($\mu\text{g/g}$ glif.)	63,6	62,2	44,7	34,6	28,8	28,6
% de Pt perdida	1,30	1,34	0,92	0,73	0,61	0,61

15 Exemplo 13. Uso de bismuto como promotor

Uma solução de 500 g foi preparada consistindo de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10^{-3} M em solução de ácido fórmico 10^{-3} M. Esta solução foi adicionada a 500 g de uma solução de 5% de formaldeído contendo 6,0 g de

5 5% de platina sobre um suporte de carvão ativado. A solução foi agitada a 40°C sob N₂ durante a noite e então filtrada com um funil de Buchner. Uma alíquota foi secada e subseqüentemente analisada por fluorescência de raios-x. O catalisador teve uma perda na secagem ("LOD") de 63%. O catalisador seco foi verificado conter aproximadamente 3% de bismuto e 4% de platina.

10 O seguinte foi colocado dentro de um autoclave de aço inoxidável de 300 ml: 16,4 g de PMIDA; 4,16 g de um catalisador de carvão ativado, 0,68 g do catalisador acima consistindo de 3% de bismuto/4% de platina sobre sua superfície 179,4 g de água. A reação foi conduzida em uma
15 pressão de 4,569 kg/cm², uma temperatura de 90°C, uma taxa de fluxo de oxigênio de 38 ml/min e uma taxa de agitação de 900 rpm. A reação foi permitida prosseguir até que o PMIDA foi exaurido. A solução de glifosato foi separada do catalisador via filtragem e a solução foi neutralizada com 6 g de solução de 50% de NaOH. O catalisador foi reciclado sem purga através
20 de 5 execuções. Foi feita análise da solução de glifosato para cada execução. Dois controles também foram conduzidos da mesma maneira como acima, exceto que os 0,68 g do catalisador de Bi/Pt/carbono foram omitidos.

Os resultados são mostrados na Tabela 11. As execuções tendo o catalisador de Bi/Pt/Carbono produziram níveis mais baixos de formaldeído, ácido fórmico e NMG no produto.



TABELA 11
Resultados da Oxidação de PMIDA Empregando-se Catalisador de PVBi/C

	CONTROLE #1	CONTROLE #2	1ª EXECUÇÃO	2ª EXECUÇÃO	3ª EXECUÇÃO	4ª EXECUÇÃO	5ª EXECUÇÃO
Glifosato (%)	5,7	5,59	5,69	5,72	5,87	5,74	5,68
PMIDA (%)	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
GH ₂ O (mg/g glif. prod.)	142	138	28	31	34	38	42
HCO ₂ H (mg/g glif. prod.)	56	57	DBNQ	7	17	17	23
AMPA/MAMPA (%)	0,047	0,041	0,021	0,014	0,014	0,014	0,013
NMG (mg/g glif. prod.)	16,3	19,3	0,7	0,9	2,3	2,3	2,6

1. DBNQ = detectável porém não quantificado.



Exemplo 14. Depósito de um Promotor de Estanho sobre um Suporte de carvão.

Um carvão ativado (20 g) foi transformado em suspensão em cerca de 2 l de água. Em seguida, 0,39 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 500 g de 0,5% de HNO_3 . A solução foi adicionada em gotas à suspensão de carvão. Após toda a solução ter sido adicionada, a suspensão foi agitada por 2 horas. O pH então foi ajustado a 9,5 e a suspensão foi agitada por mais algumas horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e lavada com uma quantidade abundante de água, até que o filtrado alcançasse uma condutividade constante. A torta úmida foi secada a 125°C sob vácuo para fornecer 1% de estanho sobre carbono. Em seguida à secagem, o 1% de estanho sobre carbono foi calcinado em argônio a 500°C por 6 horas.

Para depositar platina sobre o suporte de carvão, 5 g do 1% de estanho sobre carbono primeiro foram transformados em cerca de 500 ml de água. Em seguida, 0,705 g de H_2PtCl_6 foram dissolvidos em cerca de 125 ml de água e adicionados em gotas. Após toda a solução de H_2PtCl_6 ter sido adicionada, a suspensão foi agitada por 2,5 horas. O pH então foi ajustado a 9,5 com NaOH diluído e a agitação foi continuada por mais algumas horas. A suspensão então foi filtrada e lavada com uma quantidade abundante de água, até que o filtrado alcançasse condutividade constante. A torta úmida foi secada a 125°C sob vácuo.

Esta técnica produziu um catalisador compreendendo 5% de platina e 1% de estanho sobre carbono.

Exemplo 15. Depósito de um Promotor de Ferro sobre um Suporte de carvão.

Aproximadamente 5 g de carvão ativado foram transformados em cerca de 500 ml de água. Em seguida, 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 75 ml de água. A solução foi adicionada em gotas à suspensão de carvão. Após toda a solução ter sido adicionada, a suspensão foi agitada por duas horas. A suspensão então foi filtrada e lavada com uma

quantidade abundante de água, até que o filtrado alcançasse uma condutividade constante. A torta úmida foi secada a 125°C sob vácuo para dar 1% de ferro sobre carbono. Em seguida à secagem, o 1% de ferro sobre carbono foi calcinado em argônio a cerca de 500°C por 8 horas.

5 Para depositar platina sobre a superfície do suporte de carvão, 2,5 g do 1% de ferro sobre carbono primeiro foram transformados em suspensão em cerca de 180 ml de água. Em seguida, 0,355 g de H_2PtCl_6 foram dissolvidos em cerca de 70 ml de água e adicionados em gotas. Após toda a solução ter sido adicionada, a suspensão foi agitada por mais três

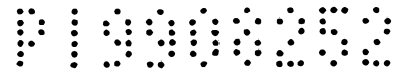
10 horas. O pH então foi ajustado a cerca de 10,0 com NaOH diluído e a agitação foi continuada por mais algumas horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e lavada com uma quantidade abundante de água, até que o filtrado alcançasse uma condutividade constante. A torta úmida foi secada a 125°C sob vácuo.

15 Esta técnica produz um catalisador compreendendo 5% de platina e 1% de ferro sobre carbono.

Exemplo 16. Efeito da Presença do Metal Nobre sobre a Superfície do Suporte de Carvão.

20 Este exemplo mostra as vantagens de utilizar-se um suporte de carvão tendo um metal nobre sobre sua superfície para realizar a oxidação do PMIDA em vez de um catalisador somente de carbono não tendo metal nobre em sua superfície.

25 A reação de oxidação de PMIDA foi conduzida na presença de somente um catalisador de carbono, que foi desoxigenado empregando-se a técnica de desoxigenação a elevada temperatura de etapa única #2 descrita no Exemplo 2. A reação foi realizada em um reator de aço inoxidável de 300 ml, empregando-se 0,365% de catalisador, 8,2% de PMIDA, uma massa de reação total de 200 g, uma pressão de 4,569 kg/cm², uma temperatura de 90°C, uma taxa de agitação de 900 rpm e uma taxa de alimentação de



oxigênio de 38 ml/min.

A Tabela 12 mostra os tempos de reação (isto é, o tempo para pelo menos 98% do PMIDA serem consumidos) de 5 ciclos para o catalisador somente de carbono. A Tabela 12 mostra também os tempos de reação para os catalisadores de Pt-sobre-carbono do Exemplo 12 durante 6 ciclos sob as condições de reação descritas no Exemplo 12. Como pode ser visto pela Tabela 12, a desativação do catalisador somente de carbono por ciclo geralmente tende a ser maior (isto é, os tempos de reação tendem a aumentar mais por ciclo) do que a desativação dos catalisadores de carbono que tinham um metal nobre em suas superfícies. A desativação particularmente parece ser menor onde o catalisador foi reduzido com NaBH_4 após o metal nobre ter sido depositado sobre a superfície. Sem ficarmos presos por qualquer teoria particular, acredita-se que a desativação do catalisador reduzido com NaBH_4 foi menor do que a desativação do outro catalisador de Pt-sobre-carbono, porque a platina sobre o catalisador de NaBH_4 lixiviou menos do que a platina sobre o outro catalisador de Pt-sobre-carbono. Vide Exemplo 12, Tabelas 9 & 10.



TABELA 12Resultados Empregando-se Catalisador que não foi tratado com NaBH_4

Execução #	1	2	3	4	5	6
Tempo de execução para catalisador de carbono somente (min)	45,4	55,0	64,4	69,8	75,0	
Tempo de execução para 5% de platina sobre catalisador de carbono que foi reduzido com NaBH_4 (min.)	35,1	NAI	NA	35,2	35,8	35,8
Tempo de execução para 5,23% de platina sobre catalisador de carbono (min.)	40,4	42,0	44,2	44,1	44,9	52,7

1. Não disponível devido a problemas de temperatura.

P
1990050

Exemplo 17. Efeito da Utilização de um Catalisador Compreendendo um Metal Nobre Ligado com um Promotor.

Este exemplo mostra as vantagens de um catalisador compreendendo platina ligada com ferro.

5 1. Catalisador compreendendo platina ligada com ferro

Para preparar o catalisador compreendendo platina ligada com ferro, aproximadamente 10g de um carvão ativado foram transformados em suspensão em cerca de 180ml de água. Em seguida, 0,27 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,39 g de hidrato de H_2PtCl_6 foram codissolvidos em cerca de 60 ml de água.

10 Esta solução foi adicionada em gotas à suspensão de carvão durante um período de cerca de 30 minutos. Durante a adição, o pH da suspensão caiu e foi mantido a de cerca de 4,4 a cerca de 4,8 usando-se uma solução diluída de NaOH (isto é, uma solução 1,0 a 2,5 molar de NaOH). Em seguida, a suspensão foi agitada por mais 30 minutos em um pH de cerca de 4,7. A

15 suspensão então foi aquecida sob N_2 a 70°C em uma taxa de cerca de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, enquanto mantendo-se o pH a cerca de 4,7. Ao alcançar 70°C , o pH foi elevado lentamente durante um período de cerca de 30 minutos a 6,0 com a adição da solução de NaOH diluída. A agitação foi continuada por um período de cerca de 10 min, até o pH tornar-se constante a cerca de 6,0. A

20 suspensão foi então esfriada sob N_2 a cerca de 35°C . Subseqüentemente, a suspensão foi filtrada e a torta foi lavada com aproximadamente 800 ml de água 3 vezes. A torta foi então secada a 125°C sob um vácuo. Isto produziu um catalisador contendo 5% em peso de platina e 0,5% em peso de ferro sobre carbono ao aquecer a 690°C em 20% H_2 e 80% Ar por 1-6 h.

25 Este catalisador foi analisado via microscopia eletrônica, como descrito com mais detalhes no Exemplo 19. A Figura 1 é uma imagem obtida através de TEM do suporte de carvão. Esta imagem mostra que as partículas de metal ligadas eram altamente dispersas e uniformemente distribuídas por todo o suporte de carvão (os pontos pretos representam as

partículas metálicas; e as variações da intensidade de fundo acredita-se representar a mudança da densidade do local do carvão poroso). O tamanho médio das partículas era de cerca de 3,5 nm e a distância média entre as partículas foi de cerca de 20 nm. A Figura 2 é um espectro de raios-X de resolução de elevada energia de uma partícula metálica individual do catalisador. Como a Figura 2 mostra, ambos os picos de platina e ferro estavam presentes (os picos de cobre originaram-se da dispersão das grades de cobre. A análise quantitativa dos espectros de raios-X de resolução de elevada energia das diferentes partículas metálicas individuais mostrou que a composição das partículas, dentro do erro experimental, não variou com o tamanho ou a localização das partículas metálicas sobre a superfície do catalisador.

2. Catalisador em que a platina era menos ligada com o ferro

Para preparar o catalisador de Pt/Fe/C em que a platina era menos ligada com ferro (isto é, este catalisador tinha menos platina ligada com ferro que o primeiro catalisador descrito neste exemplo), a platina e o ferro foram depositados seqüencialmente sobre a superfície do suporte de carvão. Aproximadamente 5 gramas de um carvão ativado foram transformadas em suspensão em cerca de 500 ml de água. O pH foi ajustado a cerca de 5,0 com HCl 1N. Em seguida, cerca de 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 75 ml de água. Esta solução foi adicionada em gotas à suspensão de carvão durante um período de cerca de 60 min. Após toda a solução ter sido adicionada, a suspensão foi agitada por cerca de 2 horas. O pH foi ajustado a 9,5 com a solução de NaOH diluída, e a suspensão foi agitada por mais algumas horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e lavada com uma quantidade abundante de água. A torta úmida foi secada a 125°C sob vácuo para produzir 1% em peso de ferro sobre carbono. Em seguida à secagem, este 1% em peso de ferro sobre carbono foi reduzido com uma atmosfera contendo 20% H_2 e 80% Ar a 635°C por 1-6 h. Cerca de 2,5 g deste

1% em peso de ferro sobre carbono foram transformados em 250 ml de água. Em seguida, cerca de 0,36 g de hidrato de H_2PtCl_6 foram dissolvidos em 65 ml de água, que, por sua vez, foi adicionado em gotas à suspensão durante um período de cerca de 60 min. Após toda a solução ter sido adicionada, a suspensão foi agitada por 2 horas. A torta foi então retransformada em suspensão em 450 ml de água. Após ajustar o pH da suspensão a 9,5 com a solução de NaOH diluída, a suspensão foi agitada por cerca de 45 min. Em seguida, a suspensão foi filtrada e lavada uma vez com 450ml de água. A torta úmida foi secada a $125^\circ C$ sob vácuo. Isto produziu um catalisador contendo 5% em peso de platina e 1% em peso de ferro sobre carbono na redução por aquecimento a uma temperatura de $660^\circ C$ em uma atmosfera contendo 20% H_2 e 80% Ar por 1-6 h.

3. Comparação dos dois catalisadores

Estes dois catalisadores foram comparados, enquanto catalisando a reação de oxidação PMIDA. As condições de reação foram as mesmas do Exemplo 5. A Tabela 13 mostra os resultados. O primeiro catalisador descrito neste exemplo (isto é, o catalisador compreendendo uma quantidade maior de platina ligada com ferro) teve uma estabilidade maior com respeito às atividades de CH_2O & HCO_2H ; o segundo catalisador descrito neste exemplo (isto é, o catalisador compreendendo uma quantidade mais baixa de platina ligada com ferro) desativou-se rapidamente. Além disso, o primeiro catalisador reteve quase metade de seu conteúdo de ferro durante 25 ciclos, enquanto o segundo catalisador perdeu a maioria de seu ferro no primeiro ciclo.

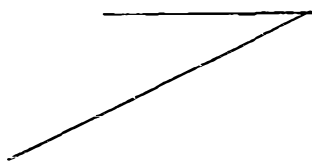


TABELA 13
Comparação do Catalisador Tendo Liga de Pt/Fe com Catalisador Tendo Menos Liga de Pt/Fe

Liga de Pt & Fe	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6	Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9	Ciclo 10	Ciclo 11	Ciclo 12	Ciclo 13
CH ₂ O (mg/g glif. prod.)	10,49		9,23		6,04		4,92		4,44		5,03		5,24
HCO ₂ H (mg/g glif. prod.)	19,91		29,64		27,84		25,62		27,99		29,73		28,95
NMG (mg/g glif. prod.)	0,22		0,44		0,28		0		0		0		0
Pt. em sol. (µg/g glif. prod.)	5,08		4,87		3,6		3,06						
% de Fe perdido	44		1,9		1,2		0,8						
Menos Pt e Fe ligados	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6	Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9	Ciclo 10	Ciclo 11	Ciclo 12	Ciclo 13
CH ₂ O (mg/g glif. prod.)	10,16	10,7	12,24	13,56	14,68								
HCO ₂ H (mg/g glif. prod.)	27,23	37,72	45,01	54,57	61,14								
NMG (mg/g glif. prod.)	0	0,98	1,23	1,77	2								
Pt. em sol. (µg/g glif. prod.)	3,83	3,36	3,54	3,44	3,32								
% de Fe perdido	86	3,2	1,4	1,8	1,4								

Exemplo 18. Preparação de um Pt/Fe/Sn sobre Catalisador de Carvão.

Aproximadamente 10 g de um carvão ativado foram transformados em cerca de 90 ml de água. Em seguida, cerca de 0,2 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 250 ml de HCl 0,025 M. A solução foi adicionada em gotas à suspensão de carvão. Após toda a solução ter sido adicionada, a suspensão foi agitada por 3 h. O pH então foi lentamente ajustado a 9,0 com uma solução diluída de NaOH (isto é, uma solução molar de 1,0 a 2,5 molar de NaOH) e a suspensão foi agitada por mais algumas horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e lavada com uma quantidade abundante de água até o filtrado alcançar uma condutividade constante. A torta úmida foi secada a 125°C sob vácuo. Isto produziu 0,9% em peso de estanho sobre carvão. Cerca de 6 gramas destes 0,9% em peso de estanho sobre carvão foram transformados em cerca de 500 ml de água. Em seguida, aproximadamente 0,23 gramas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 0,85 g de H_2PtCl_6 foram codissolvidos em cerca de 150 ml de água e adicionados em gotas à suspensão. Após toda a solução ter sido adicionada, a suspensão foi agitada por 4 horas e em seguida filtrada para remover ferro em excesso (~80% em peso). A torta úmida foi retransformada em suspensão em 480 ml de água. Após o pH da suspensão ter sido ajustado a 9-10 com a solução de NaOH diluído, a suspensão foi agitada por mais algumas horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e lavada com uma quantidade abundante de água até que o filtrado alcançasse uma condutividade constante. A torta úmida foi secada a 125°C sob vácuo. Isto produziu um catalisador contendo 4,9% em peso de Pt, 0,9% em peso de estanho e 0,1% em peso de ferro sobre carvão na redução em elevada temperatura por aquecimento a 700-750°C em 20% H_2 e 80% Ar por 1-6 h.

Exemplo 19. Caracterização da Microscopia Eletrônica dos Catalisadores

As técnicas de microscopia eletrônica foram usadas para analisar o tamanho, distribuição espacial e composição das partículas metálicas dos catalisadores preparados no Exemplo 17. Antes de analisar o

catalisador, o catalisador foi primeiro embutido em uma resina EM Bed 812 (Electron Microscopy Sciences, Fort Washington, PA). A resina foi então polimerizada a cerca de 60°C por aproximadamente 24 h. O bloco curado resultante foi ultramicrotomizado em fatias tendo uma espessura de cerca de 50 nm. Estas fatias foram então transferidas para grades de cobre de malha 200 para observação da microscopia eletrônica.

Experimentos de microscopia eletrônica analítica de elevada resolução foram realizados em um microscópio eletrônico de transmissão por varredura dedicado Vacuum Generators (modelo no. VG HB501, Vacuum Generators, East Brinstead, Sussex, Inglaterra) com uma resolução de imagem menor do que 0,3 nm. O microscópio foi operado a 100 kV. O vácuo da área de câmera de espécime era abaixo de cerca de 10^{-6} Pa. Um sistema de aquisição de imagem digital (ES Vision Data Acquisition System, EmiSpec Sys., Inc., Tempe, AZ) foi usado para obterem-se imagens de microscopia eletrônica de elevada resolução. Um espectrômetro de raios-X dispersivo de energia sem-janela (Link LZ-5 EDS Windowless Detector, Modelo E5863, High Wycombe, Bucks, Inglaterra) foi usado para adquirir espectros de raios-X de resolução de elevada energia de partículas metálicas individuais. Em razão de sua elevada sensibilidade de número atômico, foi usada microscopia de campo-escuro anular de elevado ângulo para observar as partículas metálicas. Um tamanho de sonda eletrônica menor do que cerca de 0,5 nm foi usado para obterem-se imagens HAADF e um tamanho de sonda menor do que cerca de 1 nm foi usado para obterem-se espectros de raios-X de resolução de elevada energia.

A presente invenção não é limitada às versões acima e pode ser variadamente modificada. A descrição acima das versões preferidas é destinada somente a informar outros hábeis na técnica da invenção, seus princípios e sua aplicação prática, de modo que os outros hábeis na técnica possam adaptar e aplicar a invenção em suas numerosas formas, como possam ser melhor adaptadas às exigências de um uso particular.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de N-(fosfonometil) glicina ou um sal de N-(fosfonometil) glicina, caracterizado pelo fato de compreender contatar uma solução ou polpa capaz de solubilizar um metal nobre, e
5 compreendendo o ácido N-(fosfonometil) iminodiacético ou um sal de ácido N-(fosfonometil) iminodiacético, com um catalisador de oxidação na presença de oxigênio, em que:

o catalisador de oxidação compreende um suporte de carbono tendo um metal nobre e um promotor em uma superfície do suporte de
10 carbono,

o catalisador de oxidação produzindo menos do que 0,5 mmol de monóxido de carbono por grama de catalisador, quando uma amostra seca do catalisador, após ser aquecida a uma temperatura de 500°C, por 1 hora, em uma atmosfera de hidrogênio e antes de ser exposta a um oxidante, seguindo o
15 aquecimento na atmosfera de hidrogênio, é aquecida em uma atmosfera de hélio de 20 a 900°C, a uma taxa de 10°C por minuto, e em seguida de 900°C, por 30 minutos;

dito metal nobre sendo selecionado a partir do grupo que consiste em platina e paládio e constitui de 0,5 a 20%, em peso, do
20 catalisador;

o dito promotor constitui de 0,05 a 10%, em peso, do catalisador; e

o suporte de carbono tem uma área de superfície específica de 500 a 2100 m²/g, conforme medida pelo método Brunauer-Emmett-Teller.

25

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de oxidação compreende ainda oxigênio na superfície do suporte de carbono, e antes do contato do catalisador de oxidação com a solução ou polpa contendo o ácido N-

(fosfonometil)iminodiacético ou um sal do mesmo, a relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio na superfície do suporte de carbono de pelo menos 30:1, conforme medida por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X após o catalisador ser aquecido a uma temperatura de 500°C por 1 hora, em
5 uma atmosfera de hidrogênio e antes do catalisador ser exposto a um oxidante seguido do aquecimento em atmosfera de hidrogênio.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato da dita produção de monóxido de carbono não ser maior do que 0,3 mmol de monóxido de carbono por grama de catalisador.

10 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato da relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio ser de pelo menos 40:1.

15 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato da relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio ser de pelo menos 50:1.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato da relação de átomos de carbono para átomos de oxigênio ser de pelo menos 60:1.

20 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de ter ainda uma relação de átomos de oxigênio para átomos de metal nobre na superfície que é menor do que 7:1 após o catalisador ser aquecido a uma temperatura de 500°C, por 1 hora, em uma atmosfera de hidrogênio, e antes do catalisador ser exposto a um oxidante, seguindo o aquecimento na atmosfera de hidrogênio.

25 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato da relação de átomos de oxigênio para átomos de metal nobre ser menor do que 6:1.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato da relação de átomos de oxigênio para átomos de metal nobre ser

menor do que 5:1.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato do promotor ser mais facilmente oxidado do que o metal nobre.

5 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato do promotor compreender um metal selecionado do grupo consistindo em estanho, bismuto, chumbo, titânio, antimônio, selênio, ferro, rênio, cério, zinco e zircônio.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato do promotor compreender estanho.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato do promotor compreender ferro.

14. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato do promotor compreender titânio.

15 15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato do catalisador compreender dois promotores na superfície do suporte de carbono, cada um dos ditos promotores constituindo pelo menos 0,05%, em peso, do catalisador.

20 16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de os promotores compreenderem ferro e estanho.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de os átomos de metal nobre na superfície formarem uma liga com o promotor.

25 18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato da maioria dos átomos de metal nobre na superfície formar uma liga com o promotor.

19. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de, substancialmente, todos os átomos de metal nobre na superfície formarem uma liga com o promotor.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato do metal nobre constituir não mais do que 7,5%, em peso, do catalisador.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato do metal nobre ser platina.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato do metal nobre depositado na superfície do suporte de carbono variar de 2,5 a 10%, em peso, do catalisador.

23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato do promotor na superfície do suporte de carbono variar de 0,1 a 2%, em peso, do catalisador.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato do suporte de carbono ter uma área de superfície específica de 750 a 2100 m²/g, conforme medida pelo método de Brunauer-Emmet-Teller.

25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato do suporte de carbono ter uma área de superfície específica de 750 a 1750 m²/g, conforme medida pelo método de Brunauer-Emmet-Teller.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato do suporte de carbono estar na forma de um material particulado, o suporte particulado tendo uma distribuição de tamanho de partícula de modo que pelo menos 95% das partículas tem de 2 a 300 µm em sua maior dimensão maior.

27. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato do suporte particulado ter uma distribuição de tamanhos de partículas de modo que pelo menos 98% das partículas tem de 2 a 200 µm em sua dimensão maior.

28. Processo de acordo com a reivindicação 27, caracterizado

pelo fato do suporte particulado ter uma distribuição de tamanhos de partículas de modo que pelo menos 99% das partículas tem de 2 a 150 µm em sua dimensão maior e pelo menos 95% das partículas tem de 3 a 100 µm em sua dimensão maior.

5 29. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 28, caracterizado pelo fato do suporte de carbono ser derivado de matéria carbonácea selecionada do grupo consistindo em madeira, cascas de nozes, matéria vegetal, ossos, turfa, lignita, carvão e polímeros orgânicos.

10 30. Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato do suporte de carbono ser derivado de matéria carbonácea natural selecionada do grupo consistindo em madeira, cascas de nozes, matéria vegetal e ossos.

31. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 30, caracterizado pelo fato do suporte de carbono ser ativado.

15 32. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato do suporte de carbono ser não-grafítico.

33. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 32, caracterizado pelo fato de que o oxigênio é introduzido na solução ou polpa a uma taxa de modo que pelo menos 40% do oxigênio é utilizado.

20 34. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o oxigênio é introduzido na solução ou polpa a uma taxa de modo que pelo menos 60% do oxigênio é utilizado.

25 35. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o oxigênio é introduzido na solução ou polpa a uma taxa de modo que pelo menos 80% do oxigênio é utilizado.

36. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o oxigênio é introduzido na solução ou polpa a uma taxa de modo que pelo menos 90% do oxigênio é utilizado.

37. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 36, caracterizado pelo fato de que compreende a introdução de um agente redutor sacrificial na solução ou polpa, o agente redutor sacrificial compreendendo formaldeído, ácido fórmico ou uma combinação desses.

38. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 37, caracterizado pelo fato de que o oxigênio é introduzido na solução ou polpa a uma taxa de modo que pelo menos 40% do oxigênio é utilizado até pelo menos 80% do reagente ter sido consumido, e em seguida é introduzido na solução ou polpa a uma taxa reduzida para acentuar a oxidação do formaldeído na solução ou polpa.

10 39. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 38, caracterizado pelo fato de compreender:

contatar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um de seus sais, com o dito catalisador e com oxigênio, produzindo, desse modo, um catalisador usado e um produto de reação líquido compreendendo N-
15 (fosfonometil)glicina ou um de seus sais;

separar o dito produto de reação líquido do dito catalisador usado; e

contatar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético adicional, ou um de seus sais, com o dito catalisador usado e com oxigênio, produzindo,
20 desse modo, o produto de reação líquido adicional compreendendo N-(fosfonometil) glicina ou um de seus sais.

40. Processo de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de compreender ainda:

separar o dito produto de reação líquido adicional do dito
25 catalisador usado.

41. Processo de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de compreender ainda, repetitivamente, contatar o dito catalisador usado com oxigênio e mais N-(fosfonometil) glicina adicional, ou um de seus sais, para produzir mais produto de reação líquido adicional.

42. Processo de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de compreender:

contatar, inicialmente, o dito catalisador com oxigênio e o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, ou um de seus sais, em um primeiro
5 ciclo de reação, para produzir um catalisador usado e um primeiro produto de reação líquido compreendendo N-(fosfonometil) glicina, ou um de seus sais,

separar o dito primeiro produto de reação líquido do dito catalisador usado;

contatar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, ou um de
10 seus sais, com o dito catalisador usado em um outro ciclo de reação para produzir um produto de reação líquido adicional compreendendo N-(fosfonometil)glicina, ou um de seus sais;

separar o dito produto de reação líquido adicional do dito catalisador usado; e

15 contatar o ácido N-(fosfonometil)iminodiacético adicional, ou um de seus sais, em cada um de uma série de outros ciclos de reação para produzir mais produto de reação líquido adicional compreendendo N-(fosfonometil)glicina, ou um de seus sais, em cada uma das ditas outras séries de ciclos.

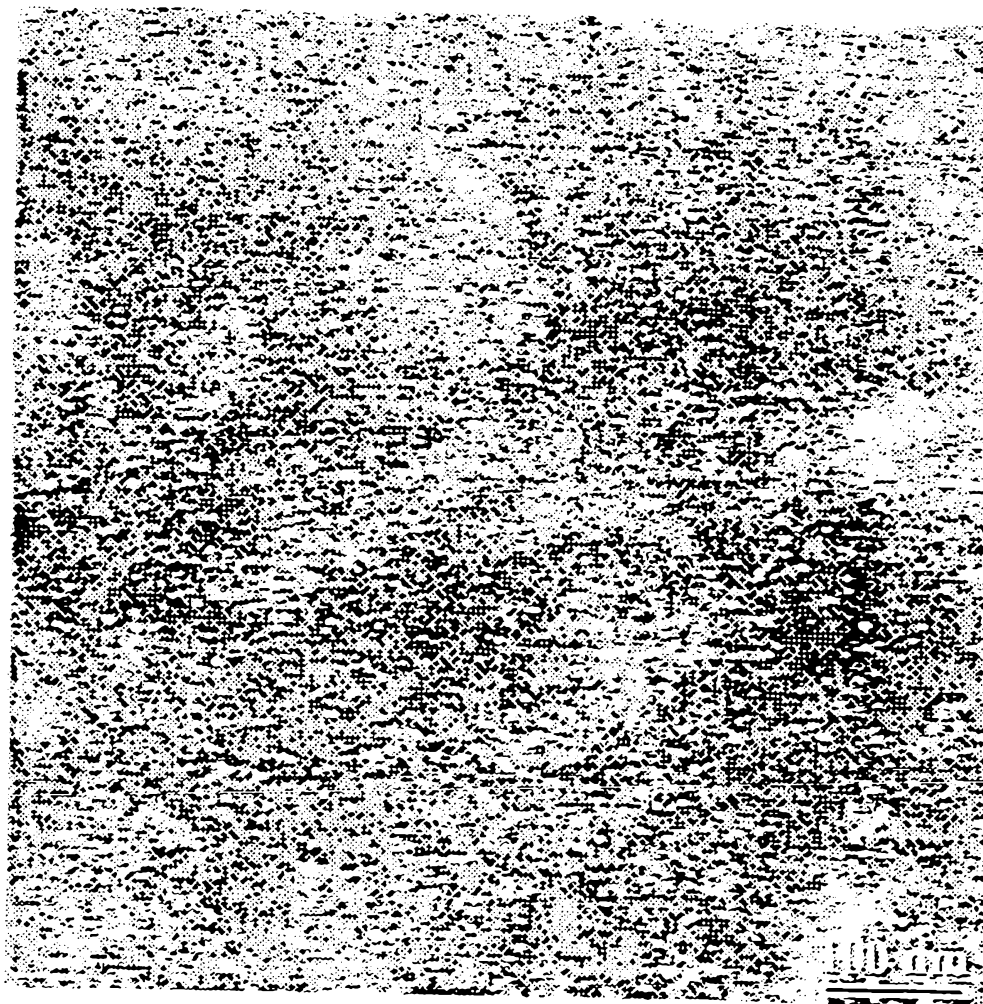
20 43. Processo de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador usado é separado de outro produto de reação líquido adicional em cada um dos ditos ciclos.

44. Processo de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato do dito catalisador compreender um metal nobre particulado sobre o
25 catalisador de carbono que é transformado em lama em um meio de reação líquido compreendendo o ácido N-(fosfonometil) iminodiacético, dito catalisador usado sendo separado do dito produto de reação líquido por filtração.

45. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 44, caracterizado pelo fato de que a solução ou polpa é contatada com o catalisador de oxidação na presença de oxigênio em um sistema reator contínuo.

FIG.1



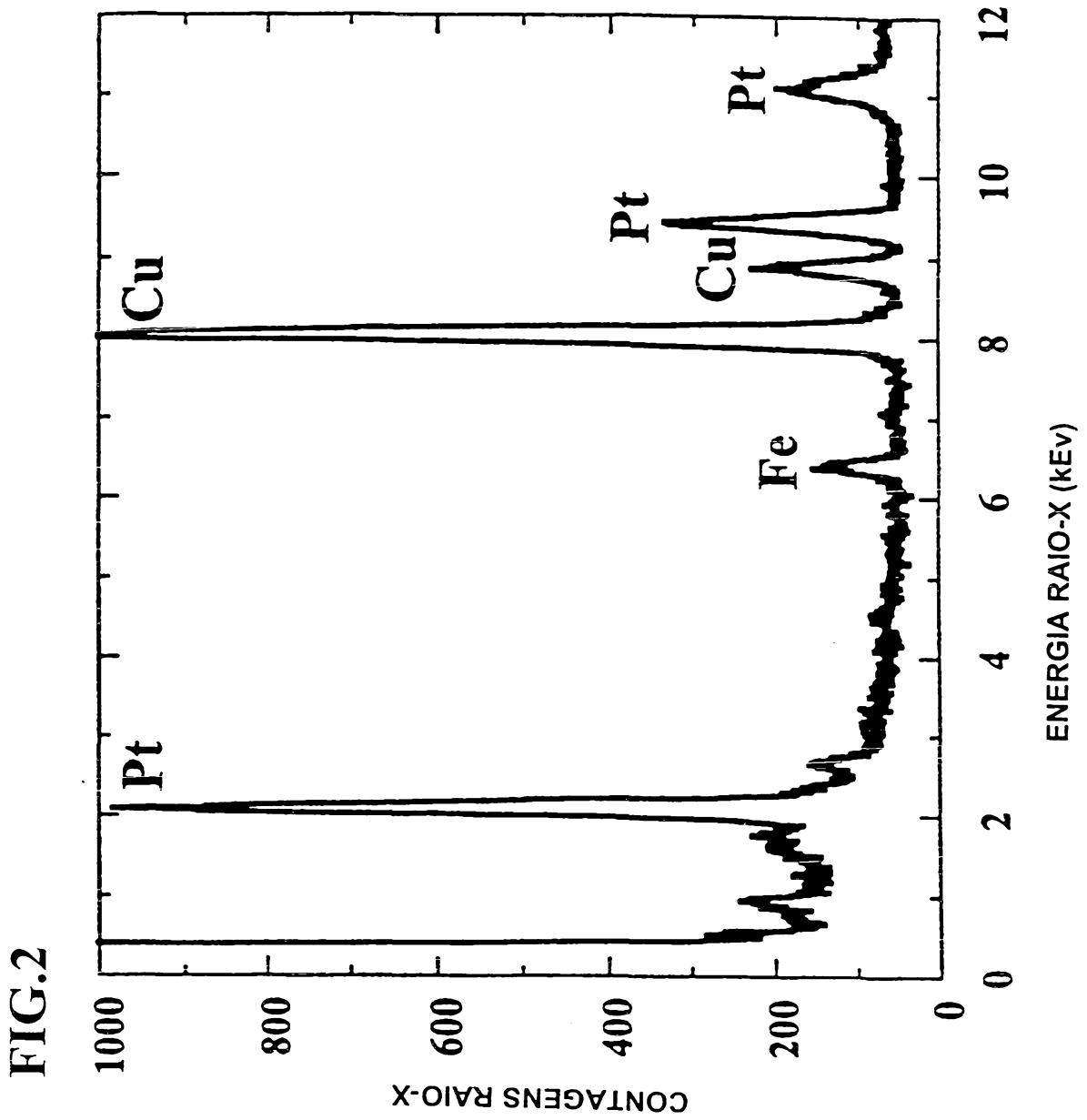


FIG.2

RESUMO

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE N-(FOSFONOMETIL) GLICINA OU UM SAL DE N-(FOSFONOMETIL) GLICINA”

Esta invenção se refere a um catalisador aperfeiçoado, compreendendo um suporte de carvão, tendo um metal nobre em sua superfície, para uso na catálise de reações de oxidação em fase líquida, especialmente, em um ambiente oxidativo ácido e na presença de solventes, reagentes, intermediários ou produtos que solubilizam metais nobres; a um processo para a preparação do catalisador aperfeiçoado; a um processo de oxidação em fase líquida, empregando tal catalisador, em que o catalisador apresenta uma resistência melhorada à lixiviação de metal nobre, particularmente, em ambientes oxidativos ácidos, e na presença de solventes, reagentes, produtos intermediários ou produtos que solubilizam metais nobres; e a um processo de oxidação em fase líquida, em que o ácido N-(fosfonometil) iminodiacético (isto é, “PMIDA”) ou seus sais são oxidados para formar N-(fosfonometil) glicina (isto é, “glifosato”) ou seus sais, empregando tal catalisador, sendo que a oxidação dos produtos secundários de formaldeído e ácido fórmico em dióxido de carbono e água é aumentada.