

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07F 9/28

(45) 공고일자 1991년07월09일
(11) 공고번호 특1991-0004675

(21) 출원번호	특1988-0013931	(65) 공개번호	특1989-0006548
(22) 출원일자	1988년10월25일	(43) 공개일자	1989년06월14일
(30) 우선권 주장	112594 1987년10월27일 미국(US)		
(71) 출원인	몬산토 캄파니 아놀드 하비콜		
	미합중국 63167 미조리주 세인트루이스시 노스린드버그 블로바드 800		
(72) 발명자	데니스 패트릭 라일리		
	미합중국 63017 미조리주 체스터필드 컨트리 럽지 드라이브 15519		
	윌리 제임스 리버스 2세		
	미합중국 63130 미조리주 유니버시티 시티, 윌드론 1239		
(74) 대리인	임석재, 김재천		

심사관 : 김영우 (책자공보 제2360호)

(54) N-포스포노메틸글리신의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

N-포스포노메틸글리신의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 전이금속 촉매를 사용하여 N-포스포노메틸이미노디아세트산을 산화시켜 N-포스포노메틸글리신을 제조하는 방법에 관한 것으로, 좀더 구체적으로는 분자상 산소와 전이금속염 촉매를 이용하는 반응에 관한 것이다.

N-포스포노메틸이미노디아세트산을 다양한 방법으로 산화시켜 N-포스포노메틸글리신을 제조하는 방법이 공지되어 있는 바, 예를들면, 미국 특허 제 3,950,402호에는 수성매질내에서 유리산소를 함유하는 기체와 팔라듐, 백금 혹은 로듐같은 불균일한 귀금속 주체 촉매를 사용하여 N-포스포노메틸이미노디아세트산을 산화시켜 N-포스포노메틸글리신을 제조하는 방법이 기재되어 있으며, 미국 특허 제 3,954,848호에는 N-포스포노메틸이미노디아세트산을 과산화수소와 황산 혹은 아세트산과 같은 산으로 산화시키는 방법이 기재되어 있고, 미국 특허 제 3,969,398호에는 분자상 산소와 불균일한 활성탄 촉매를 사용하여 N-포스포노메틸이미노디아세트산을 산화시키는 방법이 기재되어 있으며, 헝가리 특허출원 제 011706호에는 금속이나 금속 화합물의 존재하에서 과산화물로 N-포스포노메틸이미노디아세트산을 산화시키는 방법이 기재되어 있다.

R.J.Mootekaitis, A.E.Martell, D.Hayes와 W.W.Frenier의 Can.J.Chem., 58,1999(1980)에는 이미노디아세트산 기를 갖는 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)와 니트릴로트리아세트산(NTA)의 산화성알킬기 이탈반응에 있어서, 철(III)과 구리(II)가 촉매작용을 한다는 것을 밝힌 바 있으며, R.J.Moteakitis, X.B.Cox, III, P.Taylor, A.E.Mortell, B.Miles와 T.J.Tvedt의 Can.J.Chem., 60, 1207(1982)에는 Ca(II), Mg(II), Fe(II), Zn(II)와 Ni(II)와 같은 일부 금속이온들이 EDTA와 킬레이트를 형성하여 산화를 안정화 시킴으로서 산화성알킬기 이탈반응의 속도를 감소시킨다는 것이 기재되어 있다.

본 발명은 N-포스포노메틸이미노디아세트산과 분자상 산소를 함유하는 기체를 전이금속 촉매 존재하에서 반응시킴을 특징으로 하는 N-포스포노메틸글리신의 제조방법을 포함한다.

본 발명의 방법은 혼합물이나 용액내에서 전이금속 촉매와 N-포스포노메틸이미노디아세트산을 반응시키는 것을 포함한다.

이 혼합물이나 용액은 N-포스포노메틸글리신을 제조하기 위해 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 산화반응의 개시와 반응유지하기에 충분한 고온으로 반응물질을 가열하는 동안 분자상 산소를 함유하는 기체와 접촉하게 된다.

본 발명의 전이금속 촉매는 망간, 코발트, 철, 니켈, 크롬, 루테튬, 알루미늄, 몰리브덴, 바나듐과 세륨 같은 여러 가지의 전이금속화합물중 하나 혹은 그 이상이 될 수 있다.

촉매는 망간아세테이트, 망간설페이트와 가은 망간염; 망간(II) 비스(아세틸아세토네이트)(Mn

(II)(acac)₂)와 같은 착염 ; Co(II)(SO₄), Co(II)(아세틸아세토네이트), CoC₁₂, CoBr₂, Co(NO₃)₂와 코발트아세테이트 같은 코발트염 ; (NH₄)₄Ce(SO₄)와 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 같은 세륨염 ; (NH₄)₂Fe(SO₄)₂, 철(III)(디시아노)-(비스페난스로린)₂ -(테트라플루오로)보레이트염과 K₃Fe(CN)₆ 같은 철염 ; NiBr₂, CrCl₃, RuCl₂(Me₂SO₄), RuBr₃, Al(NO₃)₃, K₄Mo(CN)₈, VO(아세틸아세토네이트)₂와 VOSO₄ 등의 기타 금속염과 같은 염 형태일 수도 있다. 촉매는 염형태로 N-포스포노메틸이미노디아세트산에 첨가할 수 있으며, 또는 반응매질 내에서 용해하는 MnO₂ 같은 전이금속이온을 갖는 물질을 첨가함으로써 그 공정상대에서 그대로 염을 생성시킬 수 있다.

그러나, Mn(III)클로로(프탈로시아나나토)는 프탈로시아나리간드(ligand)가 Mn(III)에 공유결합을 함으로 용액내에서 N-포스포노메틸이미노디아세트산/망간 착염의 형성을 저해하기 때문에 촉매작용을 할 수 없다.

Mn(II), Mn(III) 혹은 Mn(IV)염 같은 망간염들은 각각 사용될 수 있지만, 반응에 있지만, 반응에 있어서 어떤 N-포스포노메틸글리신이더라도 제조되기 전에 지연시간이 있는 것처럼, 반응개시시간(개시시간)이 지연된다. Mn(II), Mn(III)염의 혼합물을 촉매로 사용했을 때는, 반응개시시간이 감소하거나 지연시간이 없어진다. 바람직한 망간염 촉매는 Mn(II)와 Mn(III)의 혼합물로서 Mn이온의 몰비가 1:10 내지 10:1의 범위인 것이다. 가장 바람직한 망간염 촉매는 망간아세테이트 염의 형태로서 Mn(II)와 Mn(III)이온의 몰비율이 1:1인 것이다. 바람직한 코발트 촉매는 Co(II)(SO₄), Co(II)Cl₂, Co(II)Br₂, Co(II)(OH)₂와 Co(II)아세테이트 같은 Co(II)염이다.

반응용액내에서 전이금속 촉매의 농도는 전체 금속이온 농도가 0.1M 내지 0.0001M의 범위로 매우 광범위하다. 망간을 사용하는 경우 반응은 촉매농도에 대해 일차반응으로 나타난다. 즉, 촉매농도가 증가함에 따라 반응속도가 비례하여 증가한다. 바람직한 농도는 약 0.01M 내지 약 0.001M의 범위이고, 이 범위의 농도는 반응을 적당히 빠른 속도로 조절하기에 용이하며, N-포스포노메틸글리신의 선택도(selectivity)가 양호하다.

약 25℃ 내지 150℃범위의 반응온도가 산화반응을 개시하고 지속시키기에 충분한 온도이다. 일반적으로 반응온도가 증가하면 반응속도도 증가한다. 반응속도를 용이하게 조절할 수 있고, N-포스포노메틸글리신의 선택도를 양호하게 하기 위한 바람직한 온도의 범위는 약 50℃ 내지 120℃이고, 가장 바람직한 범위는 약 70℃ 내지 100℃범위이다. 만약 약 100℃이상의 온도를 사용한다면, 액상을 유지하기 위해 압력을 조정하여야만 한다.

본 발명을 행하기 위한 압력의 범위는 광범위하나, 대기압(101kPa)내지 약 3,00psig(20,700kPa)의 범위를 사용할 수 있다. 바람직한 범위는 약 30psig(200kPa) sowl 약 1,000psig(약 6,900kPa)이고, 가장 바람직한 범위는 약 150psig(약 1,000kPa) 내지 600psig(약 4,140kPa)이다.

산소의 분압(PO₂)로 표시되는 산소농도는 반응에서 반응속도와 원하는 생성물, 즉 N-포스포노메틸글리신의 선택도에 영향을 미친다. PO₂가 증가함에 따라 반응속도도 일반적으로 증가하고 N-포스포노메틸글리신의 선택도도 증가한다.

PO₂는 총괄반응압력을 증가시키거나 분자상 산소를 함유하는 기체에서 분자상 산소농도를 증가시킴으로서 증가될 수 있다.

PO₂는 1psig(6.9kPa) 내지 3,000Psig(20,700kPa)의 범위로 광범위하게 변화될 수 있지만, 바람직한 범위는 30psig(207kPa) 내지 1,000psig(6,900kPa)이다.

"분자상 산소를 포함하는 기체" 혹은 반응조건하에서 산소 혹은 반응물이나 생성물과 반응성이 없는 하나 이상의 희석기체와 분자상 산소를 함유하는 기체혼합물을 의미한다. 이런 희석기체의 예로는 대기, 헬륨, 아르곤, 질소, 혹은 산소-탄화수소혼합물이 있고, 바람직한 분자상 산소는 희석되지 않는 산소이다.

N-포스포노메틸이미노디아세트산의 용액이나 혼합물을 분자상 산소와 반응시키는 방법은 매우 다양하다. 예를들면, N-포스포노메틸이미노디아세트산 용액이나 혼합물을 분자상 산소를 함유하며 약간의 공간이 있는 밀폐된 용기에 넣고 격렬하게 교반하거나 진탕하는 방법이 있으며, 분자상 산소를 일직선의 튜브와 일직선의 튜브에 프리트화한(fritted)확산기를 가지는 튜브를 사용하여 전이금속 촉매를 함유하는 용액이나 혼합물에 거품을 일으키는 방법이 있다. 본 발명의 공정은 분자상 산소를 함유하는 기체와 전이금속 촉매를 함유하는 N-포스포노메틸글리신의 수용액이나 혼합물과 활발히 반응시키는 것을 포함한다. 반응의 초기pH(pH_i)는 반응속도와 N-포스포노메틸글리신의 선택도에 영향을 미친다. 예를들어 망간을 사용했을 경우, 초기 pH가 증가함에 따라 반응속도는 증가하지만 N-포스포노메틸글리신의 선택도는 감소한다.

반응의 pH_i는 약 0.1 내지 약 7의 범위로 사용될 수 있지만, 바람직한 범위는 망간의 경우에는 약 1 내지 약 3이며, 코발트의 경우에는 약 0.1 내지 약 3이다. 가장 바람직한 pH는 N-포스포노메틸이미노디아세트산 농도와 반응온도에 따라 변하는 수용액내에서 N-포스포노메틸이미노디아산의 조정되지 않은 상태의 pH이다.

산화반응은 용액이나 슬러리내에서 일어날 수 있다. 용액의 경우에는, 반응물질에서 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기 농도는 원하는 반응온도와 용액의 pH_i에서 용매내에서의 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 용해도와와의 함수관계에 있다. 용매의 온도와 pH가 변함에 따라, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 용해도는 변한다.

N-포스포노메틸이미노디아세트산의 바람직한 초기농도는 반응조건에서 용매계를 포함하는 포화된 슬러리의 pH이며 이때 반응물질에서 N-포스포노메틸글리신의 수율이 최대가 된다. 바람직한 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 농도는 약 1 내지 50wt%의 범위이다. 물론 N-포스포노메틸이미노디아세트산

용액, 혹은 슬러리와 혼합물을 희석하여 사용하는 것도 가능하다.

반응은 전형적으로 수용성 용매내에서 행하여지는데, 수용성 용매라는 단어는 적어도 50wt%의 물을 함유하는 용액을 의미하며 바람직한 수용성 용매는 탈이온화 증류수이다.

다음의 실시예는 본 발명을 좀더 구체적으로 설명하는 것으로 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[실시예]

N-포스포노메틸이미노디아세트산을 산화시켜 N-포스포노메틸글리신을 제조하는 일련의 실험을 행하였다. 반응은 시료주입부, 기체주입구, 사용된 기체 배출구로 사용되는 세 개의 부가적인 밸브가 있는 부분과, 상부에 교반기가 부착된 변형된 휘셔-폴터(Fisher-Porter)형 유리압력장치나 엔지니어 오토클레이브(Engineer Autoclave)형으로 300ml 용량의 압력반응기에서 행하였다. 교반은 기체와 액체가 충분히 혼합되도록 행하였으며 온도는 항온오일배스에 반응기를 침적시킴으로서 조절하였다. 지정된 양의 전이금속 촉매를 지정된 양의 N-포스포노메틸이미노디아세트산을 함유하는 탈이온 증류수에 용해하거나 현탁시킨 다음, 반응기를 밀폐시키고 지정된 반응온도로 가열시킨 후, 산소로 지정된 PO₂ 에 압력을 가하고 교반을 행하였다.

N-포스포노메틸글리신의 선택도(몰%)는 생성된 N-포스포노메틸글리신의 몰수를 소비된 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 전체몰수로 나누고 100을 곱한 것으로 결정했으며, N-포스포노메틸글리신의 수율(몰%)은 생성된 N-포스포노메틸글리신의 몰수를 초기의 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 전체몰수로 나누고 100을 곱한 것으로 결정했다.

[실시예 1 내지 8]

표 1에 기재된 실시예 1 내지 8은 망간촉매 농도의 변화에 따른 효과를 나타낸 것이다.

실시예 1-4에서 반응온도는 90℃, PO₂ 는 100psig(690kPa), 초기 N-포스포노메틸이미노디아세트산의 농도는 0.1M로 하였으며, 촉매는 Mn(II)와 Mn(III)가 1:1의 몰비율인 Mn(II)와 Mn(III)아세테이트염의 혼합물을 사용하였다. 실시예 5-8은 PO₂ 를 450psig(3100kPa), 반응온도를 80℃, 촉매를 Mn(II)아세테이트로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-4와 같은 조건에서 행하였다.

[표 1]

촉매농도 변화에 따른 효과

실시예 번 호	N-포스포노메틸글리신의 선택도(몰%)	망간농도 (M)	초기반응속도 (속도, M/시간)	지정된 시간(h)에서의 N-포스포노메틸글리신의 수율(몰%)
1	58	0.008	0.23	53(6)
2	82	0.004	0.10	75(6)
3	84	0.002	0.05	18(1 $\frac{1}{4}$)
4	63	0.001	0.016	45(6)
5	83	0.02	0.30	83(2/3)
6	83	0.0067	0.10	81(1/2)
7	70	0.004	0.07	68(6)
8	74	0.002	0.034	68(6)

결과는 촉매의 농도가 증가함에 따라 반응속도도 증가됨을 나타내고 있다. 이것은 촉매농도에 대한 반응속도(율)가 1차함수관계에 있음을 보였다.

[실시예 9 내지 13]

표 2에 기재된 실시예 9 내지 13은 망간촉매를 사용하는 경우에 있어서 반응속도와 N-포스포노메틸글리신 선택도에 관한 초기 pH의 효과를 설명한 것이다.

반응온도는 80℃, PO₂ 100psig(690kPa), 초기 N-포스포노메틸이미노디아세트산 농도는 0.1M, 반응시간은 지정된 시간, 망간이온 농도는 0.004M로 행하였다. 망간염의 혼합물은 실시예 1에서 사용된 것과 같은 것이다. 초기 pH는 가성소오다나 황산용액으로 조절하였다. 결과는 초기 pH가 증가함에 따라 반응속도는 증가하지만 N-포스포노메틸글리신의 선택도는 감소함을 나타낸다.

[표 2]

실시예 번 호	초 기 pH	초기반응속도 (M/h)	지정된 시간(h)에서의 글리신의 수율(물%)	N-포스포노메틸 N-포스포노메틸글리신의 선택도(물%)(시간)
9	1.20	0.0103	31(6)	49(6)
10	1.35	0.015	56(6)	66(5)
11	1.80	0.11	41($2\frac{1}{2}$)	44($2\frac{1}{2}$)
12	2.30	0.14	36($2\frac{1}{2}$)	37($2\frac{1}{2}$)
13	3.50	0.32	39(39)	41($\frac{1}{2}$)

표 3에 기재된 실시예 14 내지 16은 망간촉매를 사용하는 경우에 있어서의 반응속도와 N-포스포노메틸글리신 선택도에 대한 반응온도의 효과를 설명하는 것이다.

PO₂는 450psig, 초기 N-포스포노메틸이미노디아세트산 농도는 0.1M, 망간이온 농도는 0.067M로 반응을 행하였으며, 망간염은 Mn(II) SO₄를 사용하였고, pH는 산용액의 조절되지 않은 pH로 하였다.

결과는 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가함에 나타난다.

[표 3]

온도변화에 대한 효과

실시예 번 호	온도 (°C)	초기반응속도 (M/시간)	지정된 시간(h)에서의 N-포스포노메틸글리신의 선택도(물%)	지정된 시간(h)에서의 N-포스포노메틸글리신의 수율(물%)
14	70	0.035	77(5)	75(5)
15	80	0.093	83($1\frac{1}{2}$)	81($1\frac{1}{2}$)
16	90	0.310	80($\frac{1}{2}$)	77($\frac{1}{2}$)

[실시예 17 내지 22]

표 4에 기재된 실시예 17 내지 22는 망간촉매를 사용한 경우에 있어서 N-포스포노메틸글리신의 선택도에 대한 PO₂의 효과를 나타내는 것이다. 반응온도는 80°C, 초기 N-포스포노메틸이미노디아세트산 농도는 0.1M, 반응시간은 N-포스포노메틸이미노디아세트산이 N-포스포노메틸글리신으로 거의 모두 전환되도록 고려하여 지정한 시간, 망간 이온 농도는 0.006M의 조건에서 반응을 행하였으며, 망간염의 형태는 Mn(II) SO₄, pH는 산용액의 조절되지 않은 pH로 행하였다.

결과는 PO₂가 증가함에 따라, N-포스포노메틸글리신의 선택도가 증가함을 나타낸다.

[표 4]

PO₂ 변화에 대한 효과

실시예 번 호	PO ₂ psig (kPa)	지정된 시간(h)에서의 N-포스포노메틸글리신의 선택도(물%)	지정된 시간(h)에서의 N-포스포노메틸글리신의 수율(물%)
17	40(210)	56(6)	54(6)
18	70(450)	65(6)	63(6)
19	100(690)	68(6)	66(6)
20	130(890)	75(6)	73(6)
21	225(1550)	81(2)	78(2)
22	450(3100)	83($1\frac{1}{2}$)	81($1\frac{1}{2}$)

[실시예 23 내지 29와 비교예 1]

표 5에 기재된 실시예 23 내지 29 및 비교예 1은 N-포스포노메틸글리신의 선택도에 대한 망간촉매의 종류에 따른 효과를 설명하는 것이다. 반응온도는 90°C, PO₂는 100psig(700kPa), N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.1M, 망간농도는 0.004M, 반응시간은 1시간으로 행하였다. pH는 산용액의 조절되지 않은 pH이다.

MN(III)클로로-(프탈로시아나토)(비교예 1)는 촉매작용을 하지 않는다.

[표 5]

망간촉매 종류에 따른 효과

실시예 번호	망간촉매 종류	1시간에서의 N-포스포노메틸글리신 의 선택도(물%)	6시간에서의 선택도
23	⁵⁵ Mn(II)/Mn(III)	43	75
24	Mn(II) 아세테이트	18	75
25	Mn(III) 아세테이트	20	75
26	Mn(II) 설페이트	16	75
27	⁵⁵ Mn(II) (acac)	20	75
28	⁵⁵ MnCl ₂ ·4H ₂ O	82	—
29	⁵⁵ MnO ₂	70	73
비교예 1	⁵⁵ Mn(III)	1	<10

*1 ; Mn 아세테이트, Mn(II) : Mn(III)가 50:50 몰비율,

*2 ; Mn(II)비스(아세틸아세토네이트)

*3 ; 80℃에서 P_{O2}=450psig(3100kPa)이고 Mn농도는 0.01M,

*4 ; Mn(III)클로로-(프탈로시아나토)

[실시예 30 내지 42]

표 6에 기재된 실시예 30 내지 42는 본 발명을 좀더 구체적으로 설명하는 것이다. 초기 pH는 다른 언급이 없는 한 반응온도에서 조절되지 않은 pH이며, P_{O2}도 다른 언급이 없는 한 100psig(690kPa)이며, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.1M이고, 망간촉매는 실시예 1에서 사용된 혼합물이다.

[표 6]

실시예 번호	반응시간(h)	촉매농도(M)	온도(℃)	수율(물%)	전환(물%)
30	1	.01	90	10	96
31	1	.02	80	42	97
32	1 ^a	.007	80	32	91
33	2	.01	70	8	95
34	2	.007	80	65	95
35	2 ^b	.007	70	74	96
36	2 ^c	.007	80	25	75
37	2 ^d	.007	80	22	63
38	2	.004	90	42	80
39	2	.002	90	60	75
40 ^e	2 $\frac{1}{2}$.007	80	85	100
41 ^f	1	.007	80	95	97
42 ^g	5	.07	80	19	84

a. pH=2.3

b. P_{O2}=130psig(810kPa)

c. P_{O2}=40psig(275kPa)

d. pH=1.35

e. P_{O2}=225psig(1545kPa)

f. P_{O2}=450psig(3100kPa)

g. 촉매는 Mn(II)아세틸아세토네이트를 사용하며, P_{O2}는 450psig (3000kPa), N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.5M.

[실시예 43 내지 65]

표 7에 기재된 실시예 43 내지 65는 본 발명에 있어서 코발트 촉매의 사용에 대하여 설명한 것이다.

N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.1M로 하였으며 촉매는 Co(II)(SO₄)를 사용하였다.

다른 언급이 없다면 가성소오다나 황산용액으로 조절한 것이며 pH는 N-포스포노메틸이미노디아세트

산의 조절되지 않은 pH이다.

[표 7]

코발트 촉매

실시에 번호	반응시간(h)	촉매농도(M)	온도(℃)	수율(물%)	전환(물%)	pH	PO ₂ (psi)
43	5.5	0.02	80	73	100	조절하지않음	450
44	3.0	0.02	85	85	100	''	450
45	1.75	0.02	90	75	100	''	450
46	5.5	0.02	85	90	100	''	450
47	5	0.02	85	98	100	''	1000
48	2.0 ^a	0.02	85	21	31	''	450
49	5.5	0.02	85	74	98	''	300
50	3.0 ^b	0.036	90	87	100	''	450
51	4.0 ^c	0.048	80	64	97	''	450
52	5.0 ^d	0.125	85	52	99	''	450
53	18 ^f	0.5	100	16	100	6.25	100
54	18 ^e	0.5	100	28	98	1.80	100
55	18 ^e	0.5	100	16	100	2.25	100
56	18 ^e	0.5	100	0	100	4.00	100
57	18 ^e	0.5	100	35	98	1.09	100
58	18 ^e	0.5	100	9.9	22	0.77	100
59	18 ^e	0.5	100	17	98	1.7	100
60	18 ^e	0	100	0	98	9.00	100
61	18 ^e	0.01	100	20	40	0.44	100
62	2 ^f	0.01	100	28	98	1.80	100
63	2 ^f	0.01	100	26	98	1.80	100
64	18 ^b	0.01	100	26	98	1.74	100
65	5 ⁱ	0.2	85	66	99	1.7M	450

- a. 촉매는 Co(III)(아세틸아세토네이트)₃
- b. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.3M임.
- c. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.4M임.
- d. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 1.0M임.
- e. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.5M이고, 촉매는 CoCl₂임.
- f. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.5M이고, 촉매는 Co(NO₃)₂임.
- g. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.5M이고, 촉매는 코발트 아세테이트임.
- h. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.5M이고 촉매는 CoBr₂임.
- i. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.4M임.

[실시에 66 내지 85]

표 8에 기재된 실시에 66 내지 85는 본 발명에 적당한 철촉매에 대하여 설명한 것이다. PO₂는 100psig(690kPa)이고, 촉매농도는 0.01M이며, 반응온도는 100℃이고, 반응시간은 18시간, N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.5M로 반응시켰으며 반응결과 슬러리가 형성되었다.

NaBr을 첨가했을 때의 농도도 0.01M이었다.

[표 8]

철 촉매

실시예 번호	촉 매	수 율(물%)	전 환(물%)	pH
66	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	21	36	6.25
67	"	18	28	10.0
68	"	6	14	5.0
69	" + NaBr	5	6	3.0
70	" "	12	14	5.0
71	" "	26	40	6.25
72	" "	28	84	7.0
73	" "	29	84	8.0
74	" "	37	83	9.0
75	철(III) (디시아노)비스(O-페난스톨린) 테트라 플루오로 보레이트 염	6	12	6.25
76	"	8	10	7.0
77	"	3	12	9.0
78	"	3	12	10.0
79	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	3	14	3.0
80	"	8	24	5.0
81	"	21	46	6.3
82	"	30	76	7.0
83	"	37	80	9.0
84	"	32	80	10.0
85	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	21	72	6.0

a. 반응시간은 8시간이다.

[실시예 86 내지 106과 비교예 2]

표 9에 기재된 실시예 86 내지 106 및 비교예 2는 본 발명에 적당한 니켈, 크롬, 루테튬, 알루미늄과 몰리브덴 촉매에 대한 설명으로서, 반응조건은 표 8에 기재된 것과 같다.

비교예 2의 촉매, 즉 CuCl_2 는 효과적이지 않은 것으로 나타났다.

[표 9]

니켈, 크롬, 루테튬, 알루미늄과 몰리브덴 촉매의 효과

실시예 번호	촉 매	수 율(물%)	전 환(물%)	pH
86	NiBr ₂	0.2	22	5.0
87	"	0.2	10	4.0
88	"	10	34	7.0
89	"	9	38	8.4
90	"	8	34	10.4
91	CrCl ₃	1	12	1.26
92	"	4	16	2.0
93	"	16	76	3.0
94	"	0.1	14	4.0
95	"	12	52	5.0
96	"	4	22	7.0
97	"	13	58	6.25
98	RuBr ₃	70	8	6.25
99	"	18	34	10.0
100	RuBr ₃ (Me ₂ SO) ₄	34	62	6.25
101	"	25	48	11.0
102	Al(NO ₃) ₃	11	62	6.25
103	" + NaCl	12	16	6.25
비교예 2	CuCl ₂	0.2	14	6.25
104	K ₂ Mo(CN) ₈	4	22	4.0
105	"	32	48	6.0
106	"	10	30	9.0

[실시예 107 내지 109]

표 10에 기재된 실시예 107 내지 109는 본 발명에 적당한 바나듐 촉매에 대한 설명이다. 반응온도는 70℃, PO₂는 100psig(690kPa), N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.5M, 촉매농도는 0.033M의 조건에서 반응을 행하였다.

[표 10]

바나듐 촉매의 효과

실시예 번호	촉 매	반응시간(h)	수 율(물%)	전 환(물%)
107	VO(아세틸아세토네이트) ₂	2	40	67
108	VOSO ₄ (하이드레이트)	2.25	42	94
109	VOSO ₄ (하이드레이트) ^a	5	54	91

a. N-포스포노메틸이미노디아세트산의 초기농도는 0.15M 촉매농도는 0.015M로 하였다.

[실시예 110과 111]

표 11에 기재된 실시예 110과 111은 본 발명에 적당한 세륨촉매에 대한 설명이다. 반응온도는 90℃, PO₂는 130psig(897kPa)로 하였다.

[표 11]

세륨 촉매의 효과

실시예 번 호	촉 매	반응시간 (h)	촉매농도 (M)	N-포스포노메틸이미노 디아세트산 농도(M)	수 율 (물%)	전 환 (물%)
110	Ce(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₆	3	0.1	1.0	7	45
111	Ce(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₆	3	0.01	0.1	30	80

(57) 청구의 범위

청구항 1

망간, 코발트 철, 니켈, 크롬, 루테튬, 알루미늄, 몰리브덴, 바나듐, 세륨의 염과 그 착염으로 구성된 군으로부터 선택된 촉매의 존재하에서 N-포스포노메틸이미노디아세트산과 분자상 산소를 함유하는 기체를 반응시킴을 특징으로 하는 N-포스포노메틸이미노디아세트산과 분자상 산소를 함유하는 기체를 반응시킴을 특징으로 하는 N-포스포노메틸글리신의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 촉매는 망간(II), 망간(III), 망간(IV), 코발트(II), 코발트(III), 철(III), 니켈(II), 크롬(III), 루테튬(II), 루테튬(III), 알루미늄(III), 몰리브덴(IV), 몰리브덴(V), 몰리브덴(VI), 바나듐(IV), 바나듐(V), 세륨(III)와 세륨(IV)염중의 하나임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 촉매는 망간아세테이트, 망간설페이트, 망간(II)비스(아세틸아세토네이트), 망간 클로라이드, 코발트 클로라이드, 코발트 브로마이드, 코발트(II)설페이트, 코발트(III)아세틸아세토네이트, 코발트 아세테이트, 철(III)디아모니움 디설페이트, 바나듐옥시(아세틸아세토네이트)과 바나듐 옥시설페이트(하이드레이트)로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 촉매는 망간(II)와 망간(III)염의 혼합물임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서 촉매는 코발트 촉매임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

코발트, 망간,바나듐 및 세륨의 염과 그 착염으로 구성된 군으로부터 선택된 촉매존재하에서 N-포스포노메틸이미노디아세트산과 분자상 산소를 반응온도 약 25℃ 내지 150℃, 반응압력 대기압(101kPa) 내지 약 3000psig(20,700kPa), 산소분압 약 0.1 내지 7.0의 조건하에서 반응시킴을 특징으로 하는 N-포스포노메틸글리신의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 촉매는 망간염임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 촉매는 망간아세테이트, 망간설페이트, 망간(II)비스(아세틸아세토네이트)와 망간 클로라이드로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 촉매는 코발트 촉매임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 촉매는 코발트 클로라이드, 코발트 브로마이드, 코발트 설페이트, 코발트 비스(아세틸아세토네이트)와 코발트 아세테이트로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 제조방법.