(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 15 019 T2** 2006.08.03

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 283 841 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 15 019.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/10826**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 937 167.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/092272**
(86) PCT-Anmeldetag: **22.05.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **06.12.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.02.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **16.11.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.08.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C07F 9/38*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

206562 P	**22.05.2000**	**US**
220140 P	**21.07.2000**	**US**
230240 P	**01.09.2000**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Monsanto Technology LLC., St. Louis, Mo., US

(74) Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR Patentanwälte, 81679 München

(72) Erfinder:
HAUPFEAR, Eric, O'Tallon, US; HEISE, Jerald, St. Louis, US; JORGENSON, I., Amy, Richmond Heights, US; ROGERS, Michael, Maryland Heights, US; CHIEN, Henry, St. Louis, US; CASANOVA, Eduardo, Chesterfield, US; HOOPER, B., William, St. Louis, US; WITTLER, Karen, Muscatine, US; SCHOLLE, William, St. Louis, US; ARHANCET, Juan, Creve Coeur, US; LEIBER, A., Mark, St. Peters, US

(54) Bezeichnung: **REAKTIONSSYSTEME ZUR HERSTELLUNG VON N-(PHOSPHONOMETHYL)GLYZIN VERBINDUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren der Flüssigphasenoxidation zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin (in der agrikulturchemischen Industrie auch als Glyphosat bekannt) und von verwandten Verbindungen. Diese Erfindung betrifft zum Beispiel insbesondere Verfahren, bei denen ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat (NPMIDA) (d. h. N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure, ein Salz der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure oder ein Ester der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure kontinuierlich oxidiert wird, um ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt (d. h. N-(Phosphonomethyl)glycin, ein Salz von N-(Phosphonomethyl)glycin oder einen Ester von N-(Phosphonomethyl)glycin) zu bilden. Diese Erfindung betrifft insbesondere auch Verfahren, bei denen ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat oxidiert wird, um ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu bilden, welches wiederum (wenigstens teilweise) in einem adiabatischen Kristallisator kristallisiert wird.

Hintergrund der Erfindung

[0002] N-(Phosphonomethyl)glycin wurde von Franz in US-A 3,799,758 beschrieben. N-(Phosphonomethyl)glycin und seine Salze werden einfacher Weise als Nachauflaufherbizide in wässriger Formulierung angewendet. Es ist ein hochwirksames und kommerziell wichtiges Herbizid mit einem Breitbandspektrum, das bei der Abtötung oder zur Kontrolle des Wachstums einer breiten Vielfalt von Pflanzen nützlich ist, einschließend keimende Samen, aufgehende Samensprösslinge, reifende und bestehende Holz- und Unkrautvegetation, sowie von Wasserpflanzen.

[0003] Eines der weiterverbreiteten Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycinverbindungen umfasst die oxidative Abspaltung eines Carboxymethylsubstituenten aus einem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat. Im Verlauf der Jahre ist eine breite Vielfalt von Verfahren zur Durchführung dieser Oxidation offen gelegt worden. Vergleiche allgemein; Franz et al., "Glyphosate: A Unique Global Herbicide", ACS Monograph 189: 233–62 (1997) (und die darin zitierten Referenzen); Franz (US-A 3,950,402); Hershman (US-A 3,969,398); Chou (US-A 4,624.937); Chou (US-A 4,696,772); Ramon et al. (US-A 5,179,228); Felthouse (US-A 4,582,650); Siebenhaar et al. (PCT/EP 99/04587) und Ebner et al. (Internationale Veröffentlichung Nr. WO 99/43430). US-A 5,948,938 legt ein Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin offen, umfassend das Behandeln von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in Gegenwart von Wasser, Aktivkohle und Wasserstoffperoxid. Das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt wird isoliert (und die Aktivkohle entfernt) und anschließend (durch Zugabe von Methanol, Aceton oder Acetonitril) kristallisiert. Es werden Ausbeuten von bis zu 86,4% erzielt. Obwohl viele dieser Verfahren geeignete Ausbeuten an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukten liefern, besteht nach wie vor Bedarf an einem verbesserten Verfahren zur Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstraten. Die erwünschten Verbesserungen schließen einen erhöhten Durchsatz, verringerte Kosten pro Einheit N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und geringere Konzentrationen an Nebenprodukten ein (z. B. Formaldehyd, Ameisensäure, N-Methyl-N-(Phosphonomethyl)glycin (NMG) und Aminomethylphosphonsäure (AMPA)).

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] Diese Erfindung sieht zum Teil wirtschaftliche Verfahren zur Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure, Salzen der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure und Ester vor, um N-(Phosphonomethyl)glycin, Salze von N-(Phosphonomethyl)glycin oder Ester von N-(Phosphonomethyl)glycin) zu bilden. Diese Erfindung sieht ebenfalls wirksame Verfahren zur Reinigung und/oder Konzentrierung des in der Reaktionsmischung erhaltenen N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts vor.

[0005] Kurz gesagt, ist die vorliegende Erfindung daher auf ein Verfahren zur Herstellung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts gerichtet. Das Verfahren umfasst das Einführen eines wässrigen Einspeisestroms, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in ein Oxidations-Reaktorsystem, in dem das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in Gegenwart eines Oxidationskatalysators zu einer ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfassenden Reaktionsproduktlösung oxidiert wird. Die Reaktionsproduktlösung wird in mehrere Fraktionen aufgeteilt, umfassend eine primäre Fraktion und eine sekundäre Fraktion. Die primäre Fraktion wird durch Reduzieren des Druck bei gleichzeitigem Verdampfen von Wasser unter im Wesentlichen adiabatischen Bedingungen unter Ausfällung von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen abgekühlt, um eine primäre Produktaufschlämmung zu erzeugen, umfassend ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine primäre Mutterlauge, während N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristal-

le auch aus einer wässrigen sekundären Kristallisationseinspeisemischung, umfassend in der sekundären Fraktion enthaltenes N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt ausgefällt werden, um eine sekundäre Produktaufschlämmung zu erzeugen, welche ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine sekundäre Mutterlauge umfasst.

[0006] Bei einer anderen Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts das Einführen eines wässrigen Einspeisestroms, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, in ein Oxidations-Reaktorsystem und Oxidieren des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in dem Oxidations-Reaktorsystem in Gegenwart eines Oxidationskatalysators, um eine N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfassende Reaktionsproduktlösung zu erzeugen. Aus der Reaktionsproduktlösung werden N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle ausgefällt, um eine primäre Produktaufschlämmung zu erzeugen, welche ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine primäre Mutterlauge umfasst. Das ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt wird dann aus der primären Mutterlauge abgetrennt, welche durch Erwärmen einer Verdampfungskristallisation unterworfen wird, um dadurch Wasser aus der primären Mutterlauge zu verdampfen und zusätzliche N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle auszufällen und eine sekundäre Mutterlauge zu erzeugen.

[0007] Bei einer anderen Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts das Einführen eines wässrigen Einspeisestroms, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, in ein katalytisches Oxidations-Reaktorsystem; das Oxidieren des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats, in dem katalytischen Oxidations-Reaktorsystem in Gegenwart eines ein Edelmetall auf Kohlenstoff umfassenden heterogenen Oxidationskatalysators zur Erzeugung einer Reaktionssproduktmischung, umfassend das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt; das Ausfällen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen aus einer primären Kristallisationseinspeisemischung, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt in dieser Reaktionsproduktmischung, um eine primäre Produktaufschlämmung zu erzeugen, umfassend ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine primäre Mutterlauge; und das Rezyklieren der primären Mutterlauge und Einführen in das katalytische Oxidations-Reaktorsystem, in dem das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat zum N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt oxidiert wird.

[0008] Die Verdampfungskühlung der primären Fraktion umfasst vorteilhafterweise:
Einführen einer, die primäre Fraktion unfassenden, wässrigen Verdampfungseinspeisemischung in eine Verdampfungszone;
Verdampfen von Wasser aus der wässrigen Verdampfungseinspeisemischung in der Verdampfungszone in Gegenwart von teilchenförmigem N-(Phosphonomethyl)glycinfeststoffprodukt unter Erzeugung einer Wasserdampf umfassenden Dampfphase, das Ausfällen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen aus der wässrigen Phase und die Erzeugung eines Verdampfungsprodukt, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinfeststoffprodukt und primäre Mutterlauge, welche mit N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt im Wesentlichen gesättigt oder übersättigt ist; und
Beibehalten eines Verhältnisses von N-(Phosphonomethyl)glycinfeststoffprodukt zu primärere Mutterlauge in der Verdampfungszone, welches größer ist als das Verhältnis der durch die Verdampfungswirkung erzeugten Zunahme an N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen zu der dadurch erzeugten Zunahme an primärer Mutterlauge.

[0009] Das geschilderte Verfahren umfasst vorzugsweise das Einführen der die primäre Fraktion umfassenden wässrigen Verdampfungseinspeisemischung in eine Dampf/Flüssigkeits-Trennzone der Verdampfungszone, in welcher der Druck unter dem Dampfdruck der Mischung liegt, was die Verdampfung von Wasser aus der wässrigen Verdampfungeinspeisemischung erlaubt, wodurch eine Wasserdampf umfassende Dampfphase erzeugt und das Ausfällen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen aus der wässrigen flüssigen Phase ermöglicht wird, um einen ersten Aufschlämmungsstrom zu erzeugen, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinfeststoffprodukt und primäre Mutterlauge, die mit N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt im Wesentlichen gesättigt oder übersättigt ist;
Abtrennen der Dampfphase vom ersten Aufschlämmungsstrom;
Einführen des ersten Aufschlämmungsstroms in eine Retentionszone, in welcher die überstehende Flüssigkeit, umfassend eine Fraktion aus der primären Mutterlauge, einen sekundären Aufschämmungsstrom, umfassend ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und primäre Mutterlauge, abgetrennt wird, wobei die Retentionszone einen Einlass für die erste Aufschlämmung, einen Auslass für die Dekanationsflüssigkeit aufweist und die überstehende Flüssigkeit über dem Einlass angeordnet ist, und ein Auslass für die zweite Aufschlämmung oberhalb des Einlasses aber unterhalb des Auslasses für die Dekantationsflüssigkeit angeordnet ist; und

Beibehalten der relativen Raten mit denen die erste Aufschlämmung in die Retentionszone eingeführt wird, die zweite Aufschlämmung durch den zweiten Aufschlämmungsauslass abgezogen wird und die überstehende Flüssigkeit durch den Flüssigkeitsdekantationsauslass abgezogen wird, in der Weise, dass die Strömungsgeschwindigkeit stromaufwärts in einem unteren Bereich der Rückhaltezone unterhalb des zweiten Aufschlämmungsauslass ausreicht, um ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle in der flüssigen Phase in Suspension zu halten, während die Strömungsgeschwindigkeit stromaufwärts in einer oberen Rückhaltezone oberhalb des zweiten Aufschlämmungsauslasses geringer ist als die Sedimentationsgeschwindigkeit von mindestens 80 Gew.-% der ausgefällten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle im unteren Bereich.

[0010] Das Oxidations-Reaktorsystem, in welches der wässrige Einspeisestrom, welcher das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat enthält, eingeführt wird, ist vorteilhafterweise ein Primäroxidations-Reaktorsystem, umfassend eine oder mehrere Oxidationsreaktionszonen, wobei das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in dem Primäroxidationsreaktorsystem oxidiert wird, um die Reaktionsproduktlösung zu erzeugen, welche das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, wobei das Verfahren weiterhin das Einführen der sekundären Fraktion in ein sekundäres Oxidations-Reaktorsystem umfasst, welches eine oder mehrere Oxidationsreaktionszonen und das Oxidieren von nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäuresubstrat im zweiten Oxidations-Reaktorsystem umfasst, um einen sekundären Oxidationsreaktorauslass zu erzeugen, umfassend das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, die wässrige sekundäre Kristallisationseinspeisemischung, welche das im sekundären Oxidationsreaktorausfluss enthaltene N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst.

[0011] Andere Merkmale dieser Erfindung werden zum Teil ersichtlich und zum Teil hierin nachstehend herausgestellt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0012] Fig. 1 zeigt ein Beispiel eines Querschnitts durch einen Honigwaben-Katalysatorträger.

[0013] Fig. 2 ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen Oxidations-Reaktorsystems für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Das Reaktorsystem umfasst eine Oxidationsreaktionszone mit Rückvermischung unter Verwendung einer Aufschlämmung aus einem heterogenen teilchenförmigen Katalysator, welche in einem vom Wärmeübertragungskreislauf unabhängigen Kreislauf zurückgeführt wird.

[0014] Fig. 2A ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen Oxidations-Reaktorsystems für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Das Reaktorsystem umfasst eine Oxidationsreaktionszone mit Rückvermischung unter Verwendung einer Aufschlämmung aus einem heterogenen teilchenförmigen Katalysator, welche in einem vom Wärmeübertragungskreislauf unabhängigen Kreislauf zurückgeführt wird, und einschließend einen Spülbehälter und Katalysatorrückführbehälter.

[0015] Fig. 2B ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen Oxidations-Reaktorsystems für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Das Reaktorsystem umfasst eine Oxidations-Reaktionszone mit Rückvermischung unter Verwendung einer Aufschlämmung aus einem heterogenen teilchenförmigen Katalysator, welche über einen Wärmeübertragungskreislauf zurückgeführt wird.

[0016] Fig. 3 ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen Oxidations-Reaktorsystems für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Das Reaktorsystem umfasst zwei in Reihe angeordnete Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung unter Verwendung einer Aufschlämmung aus einem heterogenen teilchenförmigen Katalysator, welche von der ersten Reaktionszone zur zweiten Reaktionszone strömt und zur ersten Reaktionszone zurückgeführt wird.

[0017] Fig. 4 ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystems für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Das Reaktorsystem umfasst zwei in Reihe angeordnete Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung unter Verwendung einer Aufschlämmung aus einem heterogenen teilchenförmigen Katalysator, welche von der ersten Reaktionszone zur zweiten Reaktionszone strömt und zur ersten Reaktionszone zurückgeführt wird, und welche zu beiden Reaktionszonen zurückgeführt wird.

[0018] Fig. 5 ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen Oxidations-Reaktorsystems für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Das Reaktorsystem umfasst zwei in Reihe angeordnete Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung unter Verwendung zweier unabhängiger Aufschlämmungsmassen aus einem heterogenen teilchenförmigen Katalysator, dermaßen, dass der Katalysator aus der ersten Reaktionszone zur ersten Reaktionszone zurückgeführt wird und der Katalysator aus der zweiten Reaktionszone zur zweiten Reaktionszone zurückgeführt wird.

[0019] Fig. 6 ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystems für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Das Reaktorsystem umfasst zwei in Reihe angeordnete Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung unter Verwendung einer Aufschlämmung aus einem heterogenen teilchenförmigen Katalysator, welche aus der ersten Reaktionszone zur ersten Reaktionszone und aus der zweiten Reaktionszone zu beiden Reaktionszonen rezirkuliert wird.

[0020] Fig. 7 ist eine schematische Darstellung eines Kreislaufreaktors mit einer Einspritzdüse, welcher im kontinuierlichen Oxidations-Reaktorsystem der vorliegenden Erfindung zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts verwendet werden kann.

[0021] Fig. 8 ist eine schematische Darstellung eines Festbettreaktors welcher im kontinuierlichen Oxidations-Reaktorsystem der vorliegenden Erfindung zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts verwendet werden kann.

[0022] Fig. 9 ist eine schematische Darstellung eines zirkulierenden Fließbettreaktors, welcher im kontinuierlichen Oxidations-Reaktorsystem der vorliegenden Erfindung zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts verwendet werden kann.

[0023] Fig. 10 ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen, aufgeteilten Reaktorsystems zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Das Reaktorsystem umfasst mehrere Reaktoren in denen die Reaktionsmischung nacheinander vom jeweiligen Reaktor zum nachfolgenden Reaktor in der Reihe fortschreitet.

[0024] Fig. 11 ist ein schematisches Fließbild eines integrierten Verfahrens zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in einem Reaktorsystem, um eine Oxidationsreaktionsmischung zu bilden, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und zur Rückgewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts aus der Oxidationsreaktionsmischung die Verwendung eines nicht-adiabatischen wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators.

[0025] Fig. 12 ist ein schematisches Fließbild eines integrierten Verfahrens zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in einem Reaktorsystem, um eine Oxidationsreaktionsmischung zu bilden, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und zur Rückgewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts aus der Oxidationsreaktionsmischung die Verwendung eines adiabatischen Kristallisators.

[0026] Fig. 12A ist ein schematisches Fließbild eines adiabatischen Kristallisatorsystems wie es zur Rückgewinnung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts aus einer Oxidationsreaktionsmischung verwendet wird.

[0027] Fig. 13 ist ein schematisches Fließbild eines integrierten Verfahrens zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in einem Reaktorsystem, um eine Oxidationsreaktionsmischung zu bilden, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und zur Rückgewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts aus der Oxidationsreaktionsmischung die Verwendung einer Kombination aus einem in Reihe angeordneten adiabatischen Kristallisator und einem nicht-adiabatischen wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator.

[0028] Fig. 14 ist ein schematisches Fließbild eines integrierten Verfahrens zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in einem Reaktorsystem, um eine Oxidationsreaktionsmischung zu bilden, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und zur Rückgewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts aus der Oxidationsreaktionsmischung die Verwendung einer Kombination aus einem semi-parallel angeordneten adiabatischen Kristallisator und einem nicht-adiabatischen wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator.

[0029] Fig. 14A ist ein schematisches Fließbild eines integrierten Verfahrens zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats unter Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts unter Verwendung einer Kombination aus einem semi-parallel angeordnetem adiabatischen Kristallisator und einem nicht-adiabatischen wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator. Das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat wird in einem primären Reaktorsystem oxidiert, um eine Oxidationsreaktionsmischung zu bilden, umfassend das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat. Eine primäre Fraktion aus der Oxidationsreaktionsmischung aus dem primären Reaktorsystem wird in den adiabatischen Kristallisator eingespeist, während nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in einer Einspeisefraktion für den sekundären Oxidationsreaktor in einem sekundären Reaktorsystem oxidiert wird, um zusätzliches N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu bilden, bevor es zum nicht-adiabatischen Kristallisator weitergeleitet wird.

[0030] Fig. 15 zeigt die Auswirkung einer direkten Einmalzugabe von Wismutoxid zu einer N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure-Reaktionsmischung über 20 Reaktionschargen auf den Konzentrationsverlauf von Ameisensäure als Nebenprodukt. Hier betrug die Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung 0,5 Gew.-% und der Katalysator enthielt 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen.

[0031] Fig. 16 zeigt die Auswirkung einer direkten Einmalzugabe von Wismutoxid zu einer N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure-Reaktionsmischung über 30 Reaktionschargen auf den Konzentrationsverlauf von Ameisensäure als Nebenprodukt. Hier betrug die Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung 0,75 Gew.-% und der Katalysator enthielt 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn.

[0032] Fig. 17 zeigt die Auswirkung einer direkten Einmalzugabe von Wismutoxid zu einer N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidations-Reaktionsmischung über 30 Reaktionschargen auf den Konzentrationsverlauf von Formaldehyd als Nebenprodukt. Hier betrug die Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung 0,75 Gew.-% und der Katalysator enthielt 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn.

[0033] Fig. 18 zeigt die Auswirkung einer direkten Einmalzugabe von Wismutoxid zu einer N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidations-Reaktionsmischung über 30 Reaktionschargen auf den Konzentrationsverlauf von N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin (NMG) als Nebenprodukt. Hier betrug die Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung 0,75 Gew.-% und der Katalysator enthielt 5 Gew.-% Platin und Gew.-% Zinn.

[0034] Fig. 19 zeigt die Auswirkung des Mischens von Wismutoxid mit einem Oxidationskatalysator, welcher vorher zur Herstellung von 133 Chargen N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidations-Reaktionen verwendet worden war, auf die Ameisensäure-, Formaldehyd- und N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycinerzeugung (NMG). Hier umfasste der Katalysator 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen auf einem Kohlenstoffträger.

[0035] Fig. 20 zeigt die Auswirkung des Mischens von Wismutoxid mit einem Oxidationskatalysator, welcher vorher zur Herstellung von 30 Chargen N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure-Oxidationsreaktionen verwendet worden war, auf die Ameisensäure-, Formaldehyd- und N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycinerzeugung (NMG). Hier umfasste der Katalysator 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn auf einem Kohlenstoffträger.

[0036] Fig. 21 zeigt die Auswirkung auf den Konzentrationsverlauf von Ameisensäure als Nebenprodukt über 107 Chargen, welche durch einmaliges Mischen von Wismutoxid mit einem Katalysator verursacht wird, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthält.

[0037] Fig. 22 zeigt die Auswirkung auf den Konzentrationsverlauf von Formaldehyd als Nebenprodukt über 107 Chargen, welche durch einmaliges Mischen von Wismutoxid mit einem Katalysator verursacht wird, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthält.

[0038] Fig. 23 zeigt die Auswirkung auf den Konzentrationsverlauf von N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin (NMG) als Nebenprodukt über 107 Chargen, welche durch einmaliges Mischen von Wismutoxid mit einem Katalysator verursacht wird, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthält.

[0039] Fig. 24 zeigt den Verlauf von Formaldehyd und Ameisensäure in der Produktflüssigkeit von Beispiel 21.

[0040] Fig. 25 zeigt den Verlauf von Glyphosat und N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in der Produktflüssigkeit von Beispiel 22.

[0041] Fig. 26 zeigt den Verlauf von Glyphosat und N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in der Produktflüssigkeit von Beispiel 23.

[0042] Fig. 27 ist ein Blockfließbild für das in Beispiel 24 verwendete kontinuierliche Reaktorsystem.

[0043] Fig. 28 ist ein Blockfließbild für das in Beispiel 25 verwendete kontinuierliche Reaktorsystem.

[0044] Fig. 29 ist ein Blockfließbild für das in Beispiel 28 verwendete kontinuierliche Reaktorsystem.

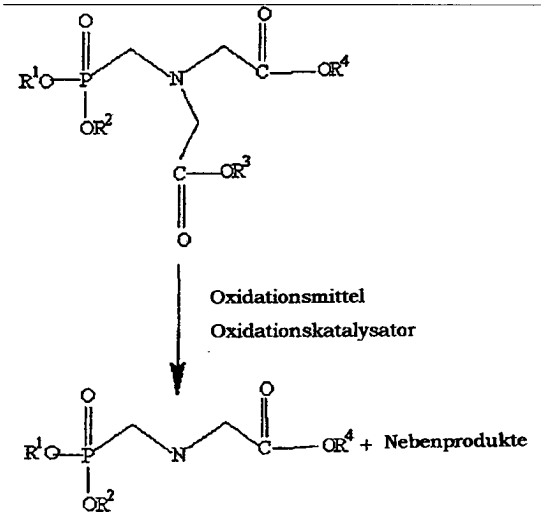
[0045] Fig. 30 ist ein Blockfließbild für das in Beispiel 35 verwendete kontinuierliche Reaktorsystem.

[0046] Fig. 31 ist ein Blockfließbild für das in Beispiel 36 verwendete kontinuierliche Reaktorsystem.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0047] Generell umfassen die Verfahren dieser Erfindung (1) das Oxidieren eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in einer oder mehreren Oxidationsreaktionszonen unter Bildung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts, und/oder (2) das Konzentrieren und/oder Reinigen des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Diese Schritte werden zusammen mit verschiedenen anderen Merkmalen der bevorzugten Ausführungsformen nachstehend erläutert.

[0048] Das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat wird durch Einführen des Substrats und eines Oxidationsmittels (d. h. eine Sauerstoffquelle) in ein Reaktorsystem oxidiert, umfassend eine oder mehrere Oxidationsreaktionszonen, welche einen Oxidationskatalysator enthalten. Die Oxidationsreaktion verläuft im Allgemeinen nach der folgenden Gleichung:



worin R^1, R^2, R^3 und R^4 jeweils unabhängig Wasserstoff, ein landwirtschaftlich annehmbares Kation, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl sind.

[0049] Ein Hydrocarbyl ist eine beliebige Gruppe, welche ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Das Hydrocarbyl kann verzweigt oder unverzweigt sein, gesättigt oder ungesättigt sein und einen oder mehrere Ringe umfassen. Geeignete Hydrocarbylgruppen schließen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl und Arylgruppen ein. Sie schließen auch Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl und Arylgruppen ein, welche mit anderen aliphatischen oder cyclischen Hydrocarbylgruppen substituiert sind, wie Alkary, Alkenaryl und Alkynaryl.

[0050] Ein substituiertes Hydrocarbyl ist ein Hydrocarbyl, worin mindestens ein Wasserstoffatom substituiert worden ist mit (a) einem anderen Atom als Wasserstoff, oder (b) mit einer Gruppe von Atomen, welche mindestens ein anderes Atom als Wasserstoff enthält. Das Wasserstoffatom kann zum Beispiel durch ein Halogenatom wie ein Chlor- oder Fluoratom substituiert sein. Das Wasserstoffatom kann alternativ durch ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe substituiert sein, welche ein Sauerstoffatom enthält, um zum Beispiel eine Hydroxygruppe, einen Ether, einen Ester, ein Anhydrid, einen Aldehyd, ein Keton oder eine Carbonsäure zu bilden. Das Wasserstoffatom kann auch durch eine Gruppe ersetzt werden, welche ein Stickstoffatom enthält, um zum Beispiel ein Amid oder eine Nitrogruppe zu bilden. Zusätzlich kann das Wasserstoffatom durch eine Gruppe ersetzt werden, die ein Schwefelatom enthält, um zum Beispiel $-SO_3H$ zu bilden.

[0051] Ein landwirtschaftlich annehmbares Kation ist ein Kation, welches eine landwirtschaftlich und wirtschaftlich nützliche herbizide Aktivität des N-(Phosphonomethyl)glycinanions zulässt. Ein solches Kation kann zum Beispiel ein Alkalimetallkation (z. B. ein Natrium- oder Kaliumion), ein Ammoniumion, ein Isopropylammoniumion, ein Tetraalkylammoniumion, ein Trialkylsulfoniumion, ein protoniertes primäres Amin, ein protoniertes sekundäres Amin oder ein protoniertes tertiäres Amin sein.

[0052] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind R^1, R^2, R^3 und R^4 jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein landwirtschaftlich annehmbares Kation, wobei Wasserstoff oft am meisten bevorzugt ist.

[0053] Es können in Übereinstimmung mit dieser Erfindung verschiedene Oxidationsmittel verwendet werden. Diese schließen zum Beispiel Peroxide (z. B. H_2O_2, Benzoylperoxid), Hydroperoxide, Peroxysäuren, O_2-haltige Gase, und Flüssigkeiten ein, welche gelösten Sauerstoff umfassen. O_2-haltige Gase sind typischerweise besonders bevorzugt. O_2-haltiges Gas ist, wie hierin verwendet, jede Gasmischung, welche O_2 umfasst und wahlweise ein oder mehrere Verdünner, welche unter den Reaktionsbedingungen nicht mit Sauerstoff oder dem Substrat oder dem Produkt reagieren. Beispiele für solche Gase sind Luft, reines O_2, oder mit He, Ar, N_2 und/oder nicht-oxidierenden Gasen verdünntes O_2. Die Sauerstoffquelle ist am meisten vorzugsweise ein O_2-haltiges Gas, welches mindestens etwa 95 Mol.-% O_2, weiter vorzugsweise mindestens etwa 98 Mol.-% O_2 enthält und der Rest aus einem oder mehreren nicht-oxidierenden Gasen (insbesondere N_2 und/oder AR) besteht.

Bevorzugte Oxidationskatalysatoren

[0054] Es kann in Übereinstimmung mit dieser Erfindung eine breite Vielfalt von Oxidationskatalysatoren verwendet werden.

[0055] Es können zum Beispiel verschiedene Wolframsalze verwendet werden, um die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstraten mit H_2O_2 zu katalysieren. N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure kann mit H_2O_2 in Anwesenheit einer Säure (z. B. H_2SO_4) und Wärme zu einem N-Oxid-Zwischenprodukt oxidiert werden. dieses N-Oxid-Zwischenprodukt kann in Anwesenheit von Wärme und verschiedenen wasserlöslichen Eisen(II)-, Kupfer(I)-, Wolfram-, Molybdän- und Vanadinsalzkatalysatoren wiederum unter Bildung von N-(Phosphonomethyl)glycin zersetzt werden. Eine allgemeine Erörterung zur Verwendung solcher homogener Katalysatoren zur Umwandlung von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in N-(Phosphonomethyl)glycin findet sich zum Beispiel in Franz, et al., "Glyphosate: A Unique Global Herbicide", ACS Monograph 189: 240–41 (1997).

[0056] Typischerweise ist die Verwendung eines heterogenen Katalysators weiter bevorzugt. Diese Bevorzugung beruht wenigstens teilweise auf der Leichtigkeit, mit der heterogene Katalysatoren im Anschluss an die Oxidation normalerweise aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden können. Die Literatur ist voll von geeigneten heterogenen Katalysatoren.

[0057] Einer der ersten heterogenen Katalysatoren, welche zur oxidativen Spaltung von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure verwendet wurde, wurde von Franz in US-A 3,950,402 offen gelegt, Franz gibt an, dass N-(Phosphonomethyl)glycin durch oxidative Spaltung von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in flüssiger Phase mit O_2 in Gegenwart eine Katalysators, umfassend ein auf der Oberfläche eines Aktivkohleträgers abgeschiedenen Edelmetalls, hergestellt werden kann.

$$(HO)_2PCH_2N(CH_2CO_2H)_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow{\text{Edelmetall auf Kohlenstoffkatalysator}} (HO)_2P(O)CH_2NHCH_2CO_2H + CO_2 + HCHO$$

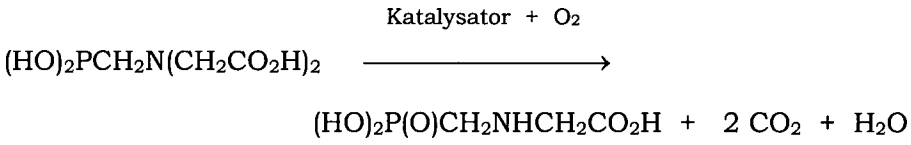
[0058] Obwohl das Franz'sche Verfahren sogar im Allgemeinen eine annehmbare Ausbeute und Reinheit an N-(Phosphonomethyl)glycin liefert, leidet es auch unter einer Reihe von Problemen:

1. Das teuere Edelmetall in den Franz'schen Katalysatoren neigt dazu in der Reaktionslösung verloren zu gehen (d. h. Herauslösung). Dieses Herauslösen des Edelmetalls ist das Ergebnis von mindestens zwei Faktoren: (a) Unter den Oxidationsbedingungen der Reaktion wird etwas Edelmetall zu einer löslicheren Form oxidiert; und (b) fungieren sowohl das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat als auch das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt als Liganden, welche das Edelmetall solubilisieren.
2. Das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt oxidiert sich oft unter Bildung von Aminomethylphosphonsäure

(AMPA), insbesondere, wenn die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats abnimmt. Dies verringert offensichtlich die Ausbeute des gewünschten N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts.

[0059] In US-A 3,969,398 legt Hershman offen, dass aktivierter Kohlenstoff allein, ohne die Anwesenheit eines Edelmetalls, verwendet werden kann, um die oxidative Spaltung von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure unter Bildung von N-(Phosphonomethyl)glycin zu bewirken. In US-A 4,624,937 legt Chou weiterhin offen, dass die Aktivität des von Hershman offen gelegten Kohlenstoffkatalysators durch die Entfernung der Oxide aus der Oberfläche des Kohlenstoffkatalysators vor seiner Verwendung bei der Oxidationsreaktion gesteigert werden kann. Vergleiche auch US-A 4,696,772 (bietet eine separate Erörterung durch Chou was die Erhöhung der Aktivität des Kohlenstoffkatalysators durch Entfernung von Oxiden aus der Oberfläche des Kohlenstoffkatalysators betrifft). Obwohl diese Verfahren offensichtlich nicht unter dem Herauslösen von Edelmetall leiden, neigen sie dazu, größere Konzentrationen Formaldehyd und Ameisensäure als Nebenprodukte zu bilden, wenn sie dazu verwendet werden, die oxidative Spaltung von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure zu bewirken.

[0060] Es ist optimal, wenn der Formaldehyd und die Ameisensäure gleichzeitig zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden, wenn das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat zu N-(Phosphonomethyl)glycin oxidiert wird, entsprechend der folgenden Gleichung:



[0061] Katalysatoren, welche ein Edelmetall auf einem Kohlenstoffträger umfassen haben aus zwei Gründen viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Bei solchen Katalysatoren bewirkt die Kohlenstoffkomponente hauptsächlich die Oxidation der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure, um N-(Phosphonomethyl)glycin und Formaldehyd zu bilden, während die Edelmetallkomponente hauptsächlich die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure bewirkt, um Kohlendioxid und Wasser zu bilden. Die Edelmetallkomponente neigt auch dazu die Geschwindigkeit der Deaktivierung des Kohlenstoffs zu verringern. Genauer gesagt neigt der aktivierte Kohlenstoff bei alleiniger Verwendung dazu 10% pro Zyklus oder mehr zu deaktivieren. Ohne an irgendeine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass die Deaktivierung des aktivierten Kohlenstoffs als solchem auftritt, weil sich die Oberfläche des Kohlenstoffträgers unter den Reaktionsbedingungen oxidiert. Vergleiche Chou, US-A 4,624,937. Vergleiche auch Chou US-A 4,696,772 (772 (bietet eine separate Erörterung durch Chou was die Deaktivierung von aktiviertem Kohlenstoff durch die Oxidation der Oberfläche des Kohlenstoffs betrifft). In Gegenwart des Edelmetalls wird die Geschwindigkeit der Deaktivierung des aktivierten Kohlenstoffs herabgesetzt. Es wird angenommen, dass das Edelmetall mit dem Oxidationsmittel mit größerer Geschwindigkeit reagiert als die aktivierte Kohlenstoffoberfläche und dass es demzufolge das Oxidationsmittel aus der Lösung entfernt, ehe eine ausgedehnte Oxidation der Kohlenstoffoberfläche erfolgen kann. Des Weiteren werden Oxidspezies, welche sich auf der Oberfläche eines Edelmetalls bilden, anders als viele Oxidspezies, welche sich auf aktivierten Kohlenstoffoberflächen bilden und zu ihrer Reduzierung Hochtemperaturbehandlungen erfordern, durch die in der Reaktionsmischung vorhandenen oder dieser zugesetzte Reduktionsmittel (z. B. abgespaltene Aminbruchstücke, Formaldehyd, Ameisensäure, H_2 etc.) typischerweise leicht reduziert, um so den reduzierten Zustand der Edelmetalloberfläche wiederherzustellen. Auf diese Weise weist der Katalysator vorteilhafterweise eine beträchtlich längere Lebensdauer auf, weil das Edelmetall nicht durch Auslaugen oder Sintern (d. h. unerwünscht dicke Schichten oder Klumpen bildet) infolge von Vorgängen wie Auflösung und Wiederablagerung oder Edelmetallagglomeration verloren geht.

[0062] Ramon et al. (US-A 5,179,228) legen ein Beispiel zur Verwendung eines auf der Oberfläche eines Kohlenstoffträgers abgeschiedenen Edelmetalls offen. Um das Problem des Auslaugens zu reduzieren (von dem Ramon et al. berichten, dass es den Umfang von 30% Edelmetallverlust pro Zyklus erreicht), legen Ramon et al. das Spülen der Reaktionsmischung mit N_2 unter Druck offen, nachdem die Oxidationsreaktion abgeschlossen ist, um die Wiederablagerung des Edelmetalls auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers zu veranlassen. Nach Ramon et al. reduziert die N_2-Spülung den Edelmetallverlust auf weniger als 1%.

[0063] Felthouse (US-A 4,582,650) legt die Verwendung von 2 Katalysatoren offen: (i) einen aktivierten Kohlenstoff, um die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure zu N-(Phosphonomethyl)glycin zu bewirken, und (ii) einen Co-Katalysator, um parallel hierzu die Oxidation von Formaldehyd zu Kohlendioxid und Wasser zu bewirken. Der Co-Katalysator ist ein Aluminiumsilicatträger mit Edelmetall innerhalb seiner Poren. Die Porengröße ist so ausgelegt, dass sie N-(Phosphonomethyl)glycin ausschließt und dadurch das Edelme-

tall des Co-Katalysators daran hindert vom N-(Phosphonomethyl)glycin vergiftet zu werden. Nach Felthouse erlaubt die gemeinsame Verwendung dieser 2 Katalysatoren die gleichzeitige Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure zu N-(Phosphonomethyl)glycin und von Formaldehyd zu Kohlendioxid und Wasser.

[0064] Ebner et al., Internationale Veröffentlichung Nr. WO/43430, legen das Oxidieren des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats unter Verwendung eines tiefenreduzierten Katalysators offen, welcher ein Edelmetall auf einem Kohlenstoffträger umfasst. Ein derartiger Katalysator neigt dazu eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen das Auslaugen von Edelmetall und einen verbesserten Abbau von unerwünschten Nebenprodukten (z. B. Formaldehyd) aufzuweisen. Die Vorteile solcher Katalysatoren machen sie besonders bevorzugt. Ein Großteil der folgenden Erörterung wird sich folglich auf solche Katalysatoren konzentrieren. Nichtsdestoweniger sollte man berücksichtigen, dass die Merkmale dieser Erfindung generell auf die Verwendung einer breiten Vielfalt homogener und heterogener Katalysatoren angewendet werden kann, wie vorstehend beschrieben.

[0065] Sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (z. B. Carbonsäuren, Ether, Alkohole, Aldehyde, Lactone, Ester, Aminoxide und Amide) auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers neigen dazu das Auslaugen des Edelmetalls zu erhöhen und erhöhen möglicherweise das Sintern des Edelmetalls während der Flüssigphasenoxidationsreaktionen und verringern demzufolge die Fähigkeit des Katalysators während der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktion oxidierbare Substrate zu oxidieren, insbesondere Formaldehyd und Ameisensäure. Eine sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe liegt, wie hierin verwendet, auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers vor, wenn sie an ein Atom des Kohlenstoffträgers gebunden ist und fähig ist, mit Zusammensetzungen innerhalb der Reaktionsmischung oder mit dem auf dem Kohlenstoffträger abgeschiedenen Metallatom chemisch oder physikalisch in Wechselwirkung zu treten.

[0066] Viele der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, welche die Beständigkeit von Edelmetallen gegen Auslaugen und Sintern reduzieren, reduzieren auch die Aktivität der Katalysatordesorption aus dem Kohlenstoffträger als Kohlenmonoxid, wenn der Katalysator in einer inerten Atmosphäre (z. B. Helium oder Argon) auf eine hohe Temperatur (z. B. 900°C) erhitzt wird. Folglich ist die Messung der desorbierten CO-Menge aus einem frischen Katalysator (d. h. einem Katalysator, welcher vorher nicht bei einer Oxidationsreaktion in flüssiger Phase verwendet worden ist) unter hohen Temperaturen ein Verfahren, das verwendet werden kann, um die Oberfläche des Katalysators zu analysieren, um die Edelmetallretention und den Erhalt der Katalysatoraktivität vorherzusagen. Ein Weg, um die CO-Desorption zu messen ist die Verwendung der thermographischen Analyse durch In-line Massenspektroskopie (TGA-MS). Vorzugsweise desorbier nicht mehr als 1,2 mMol Kohlenmonoxid pro Gramm Katalysator aus dem Katalysator, wenn eine trockene, frische Katalysatorprobe in einer Heliumatmosphäre einer Temperatur unterworfen wird, welche mit 10°C/min von 20 auf 900°C aufgeheizt und dann 30 min bei 900°C konstant gehalten wird. Unter diesen Bedingungen desorbiert weiter vorzugsweise nicht mehr als 0,7 mMol Kohlenmonoxid pro Gramm frischen Katalysators, sogar weiter vorzugsweise desorbiert nicht mehr als 0,5 mMol Kohlenmonoxid pro Gramm frischen Katalysators und am meisten vorzugsweise desorbiert nicht mehr als etwa 0,3 mMol Kohlenmonoxid pro Gramm frischen Katalysators. Ein Katalysator wird als trocken betrachtet, wenn sein Feuchtigkeitsgehalt weniger als 1 Gew.-% beträgt. Ein Katalysator kann typischerweise getrocknet werden, indem er bei einem N_2-gespülten Vakuum von 85 kPa (25 inches Hg) und einer Temperatur von 120°C 16 Stunden konditioniert wird.

[0067] Das Messen der Zahl der Sauerstoffatomen auf der Oberfläche eines frischen Katalysatorträgers ist ein anderes Verfahren, welches verwendet werden kann, um den Katalysator zu analysieren, um die Edelmetallretention und Aufrechterhaltung der katalytischen Aktivität vorherzusagen. Verwendet man zum Beispiel die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, kann eine Oberflächenschicht von etwa 50 Å Dicke analysiert werden. Die Zurzeit verfügbaren Geräte zur Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie weisen typischerweise eine Genauigkeit innerhalb von ±20% auf. Typischerweise sind diese zur Messungen von Kohlenstoffatom/Sauerstoffatom-Verhältnissen (gemessen mit den gegenwärtig verfügbaren Geräten zur Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) auf der Oberfläche von mindestens etwa 20:1 (Kohlenstoffatome:Sauerstoffatome) geeignet. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis jedoch mindestens etwa 30:1, weiter vorzugsweise mindestens etwa 40:1, sogar weiter vorzugsweise mindestens etwa 50:1 und am meisten vorzugsweise etwa 60:1. Zusätzlich beträgt das Verhältnis der Sauerstoffatome zu den Metallatomen auf der Oberfläche (wiederum gemessen mit den gegenwärtig verfügbaren Geräten zur Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) vorzugsweise weniger als etwa 8:1 (Sauerstoffatome:Metallatome). Weiter vorzugsweise beträgt das Verhältnis weniger als 7:1. sogar weiter vorzugsweise weniger als etwa 6:1 und am meisten vorzugsweise weniger als etwa 5:1.

[0068] Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Kohlenstoffträger sind auf dem Fachgebiet allgemein bekannt. Aktivierte, nicht-graphitierte Kohlenstoffträger sind bevorzugt. Diese Träger sind durch ein hohes Ad-

sorptionsvermögen für Gase, Dämpfe und kolloidale Feststoffe sowie relativ hohe spezifische Oberflächen gekennzeichnet. Der Träger kann geeigneterweise eine Kohle, synthetische Kohle oder Holzkohle sein, hergestellt nach auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren, wie zum Beispiel durch zersetzende Destillation von Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Nussschalen, Knochen, Pflanzen oder von anderen natürlichen oder synthetischen kohlenstoffhaltigen Materialien, der jedoch vorzugsweise aktiviert wird, um ein Adsorptionsvermögen zu entwickeln. Die Aktivierung erfolgt üblicherweise durch Erhitzen auf hohe Temperaturen (800–900°C) mit Dampf oder mit Kohlendioxid, was eine poröse Teilchenstruktur und eine größere spezifische Oberfläche mit sich bringt. In manchen Fällen werden vor der zersetzenden Destillation oder Aktivierung hygroskopische Substanzen wie Zinkchlorid und/oder Phosphorsäure oder Natriumsulfat zugegeben, um das Adsorptionsvermögen zu erhöhen. Der Kohlenstoffgehalt des Kohlenstoffträgers reicht von etwa 10% bei Knochenkohle bis etwa 98% bei einigen Holzkohlen und beinahe bis 100% bei von organischen Polymeren abgeleiteten aktivierten Kohlen. Das nicht-kohlenstoffhaltige Material von im Handel erhältlichen aktivierten Kohlenstoffmaterialien schwankt in Abhängigkeit von solchen Faktoren wie dem Ursprung des Vorläufers, der Herstellung und dem Aktivierungsverfahren. Viele im Handel erhältliche Kohlenstoffträger enthalten geringe Metallmengen. Kohlenstoffträger mit den wenigsten sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf ihren Oberflächen sind am meisten bevorzugt.

[0069] Die Form der in Festbettreaktoren verwendeten Träger kann beträchtlich schwanken. Der Kohlenstoffträger kann zum Beispiel in Form eines monolithischen Trägers vorliegen. Geeignete monolithische Träger können eine breite Vielfalt von Formen aufweisen. Ein monolithischer Träger kann zum Beispiel die Form eines Reaktorlaufrades besitzen. Weiter vorzugsweise kann ein solcher Träger sogar zum Beispiel auch die Form eines Netzes oder einer Honigwabe mit parallelen Kanälen aufweisen, durch welche die Einspeisemischung geleitet wird. **Fig. 1** zeigt zum Beispiel den Querschnitt durch einen Honigwabenträger. Obwohl die Kanalquerschnitte im Honigwabenträger von **Fig. 1** eine hexagonale Gestalt aufweisen, kann ein wie hierin definierter Honigwabenträger alternativ (oder zusätzlich) Kanäle mit anderen Querschnittsformen (z. B. kreisrund, oval, quadratisch, dreieckig, rechteckig und dergleichen) umfassen. Die Kanäle des Honigwabenträgers sind vorzugsweise gerade und/oder besitzen einen Querschnitt, welcher groß genug ist, so dass sie durch eine Aufschlämmung, welche festes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat enthält, nicht verstopft werden. Alternativ können die Strömungskanäle in einem monolithischen Träger unregelmäßig und ohne eine einheitliche Strömungsrichtung sein (z. B. ein ungeordnetes Netz aus miteinander verbundenen Strömungskanälen).

[0070] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt der Träger teilchenförmig vor. Weil teilchenförmige Träger besonders bevorzugt sind, konzentriert sich der Hauptteil der anschließenden Diskussion auf Ausführungsformen, welche einen teilchenförmigen Träger verwenden. Diese Erfindung ist jedoch selbstverständlich nicht auf die Verwendung teilchenförmiger Träger beschränkt.

[0071] Geeignete teilchenförmige Träger können eine breite Vielfalt von Formen aufweisen. Solche Träger können zum Beispiel in Form von Pellets, Granalien oder Pulvern vorliegen. Pelletträger besitzen typischerweise eine Teilchengröße von etwa 1 mm bis etwa 10 mm. Der Träger liegt vorzugsweise in Form eines Pulvers vor. Diese teilchenförmigen Träger können in einem Reaktorsystem als freie Teilchen vorliegen oder alternativ an eine Struktur im Reaktorsystem, wie an ein Netz oder an ein Laufrad gebunden sein.

[0072] Ein teilchenförmiger Träger umfasst typischerweise eine breite Teilchengrößenverteilung. Bei Pulvern weisen vorzugsweise mindestens 95% der Teilchen eine größte Abmessung von etwa 2 bis etwa 300 μm auf, weiter vorzugsweise besitzen mindestens etwa 98% der Teilchen eine größte Abmessung von etwa 2 bis etwa 200 μm, wobei etwa 95% der Teilchen eine größte Abmessung von etwa 3 bis etwa 100 μm besitzen. Teilchen, die eine größte Abmessung von größer als etwa 200 μm besitzen, neigen dazu in superfeine Teilchen (d. h. weniger als 2 μm größte Abmessung) zu zerbrechen, welche schwierig wiederzugewinnen sind.

[0073] Die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffträgers, gemessen nach dem BET (Brunauer-Emmett-Teller)-Verfahren unter Verwendung von N_2 beträgt vorzugsweise etwa 10 bis etwa 3000 m^2/g (Oberfläche des Kohlenstoffträgers pro Gramm Kohlenstoffträger), weiter vorzugsweise etwa 500 bis etwa 2100 m^2/g und noch weiter vorzugsweise etwa 750 bis etwa 2100 m^2/g. Bei manchen Ausführungsformen beträgt die am meisten bevorzugte Oberfläche etwa 750 bis etwa 1750 m^2/g.

[0074] Das Porenvolumen des Trägers kann stark schwanken. Bei Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Messverfahrens beträgt das Porenvolumen vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 2,5 ml/g (Porenvolumen pro Gramm Katalysator), weiter vorzugsweise etwa 0,2 bis etwa 2,0 ml/g und am meisten vorzugsweise etwa 0,4 bis etwa 1,7 ml/g. Katalysatoren, welche Träger mit einem Porenvolumen größer als etwa 2,5 g/ml umfassen, neigen leicht zum Brechen. Andererseits neigen Katalysatoren, welche Träger mit einem Porenvolumen von

weniger als 0,1 mg/g umfassen dazu, kleine Oberflächen und daher eine geringe Aktivität zu besitzen.

[0075] Kohlenstoffträger zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung sind aus einer Anzahl von Quellen kommerziell verfügbar. Das Folgende ist eine Aufstellung von einigen Aktivkohlen, welche bei dieser Erfindung verwendet werden können: Darco G-60 Spec und Darco X (ICI-America, Wilmington, DE); Norit SG Extra, Norit EN4, Norit EXW, Norit A, Norit Ultra-C, Norit ACX und Norit 4 × 14 mesh (Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, PL); GL-9615, VG-8408, VG-8590, NB-9377, NW, und JV (Barnebey-Cheney, Columbus. OH); BL Pulv., PWA Pulv., Calgon C 450 und PCB Fines (Pittsburgh Activated Carbon, Div. of Calgon Corporation, Pittsburgh, PA); P-100 (No. Amer. Carbon, Inc., Columbus, OH); Nuchar CN, Nuchar C-1000 N, Nuchar C-190 A, Nuchar C-115 A und Nuchar SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covinghton, Virginia); Code 1551 (Baker and Adamson, Division of Allied Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); Grade 235, Grade 337, Grade 517 und Grade 256 (Witco Chemical Corp., Activated Carbon Division, New York, NY) und Columbia SXAC (U(nion Carbide New York, NY).

[0076] Der Kohlenstoffträger weist vorzugsweise ein oder mehrere Edelmetall(e) auf seiner Oberfläche auf. Das/die Edelmetall(e) ist/sind gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Platin (Pt), Palladium (Pd), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Iridium (Ir), Silber (Ag), Osmium Os) und Gold (Au). Im Allgemeinen sind Platin und Palladium weiter bevorzugt, und Platin ist am meisten bevorzugt. Weil Platin gegenwärtig das am meisten bevorzugte Edelmetall ist, ist die folgende Diskussion vorzugsweise auf Ausführungsformen gerichtet, welche Platin verwenden. Die gleiche Diskussion ist selbstverständlich allgemein auf andere Edelmetalle und Kombinationen davon anwendbar. Der Ausdruck Edelmetall bedeutet, wie hierin verwendet, selbstverständlich auch das Edelmetall sowohl in seinem elementaren Zustand als auch das Edelmetall in allen seinen verschiedenen Oxidationszuständen.

[0077] Die Konzentration des auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abgeschiedenen Edelmetalls kann innerhalb weiter Grenzen liegen. Sie liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-% ([Masse des Edelmetalls ÷ Katalysatorgesamtmasse] × 100%), weiter vorzugsweise bei etwa 2,5 bis etwa 10 Gew.-% und am meisten vorzugsweise bei etwa 3 bis etwa 7,5 Gew.-%. Werden während der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktion weniger als 0,5 Gew.-% verwendet, besteht die Tendenz, dass weniger Formaldehyd oxidiert und daher eine größere Menge N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin erzeugt wird, wodurch die N-(phosphonomethyl)glycinausbeute reduziert wird. Andererseits besteht bei Konzentrationen größer als 20 Gew.-% die Tendenz, dass sich Ablagerungen und Klumpen von Edelmetall bilden. Demzufolge werden auf der Oberfläche weniger Metallatome verwendet, bezogen auf den Edelmetallgesamtgehalt. Dies neigt dazu, die Katalysatoraktivität zu reduzieren und stellt eine unwirtschaftliche Verwendung des teuren Edelmetalls dar.

[0078] Die Verteilung des Edelmetalls auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers ist derart, dass die Konzentration der Oberflächenedelmetallatome etwa 10 bis etwa 400 μMol/g (μMol Oberflächenedelmetallatome pro Gramm Katalysator), weiter vorzugsweise etwa 10 bis etwa 150 μMol/g und am meisten vorzugsweise etwa 100 μMol/g beträgt. Dies kann zum Beispiel durch Messung der Chemisorption von Hz oder CO unter Verwendung einer Micromeritics ASAP 2010C (Micromeritics, Norcross, GA) oder einer Altamira AMI 100 (Zeton Altamira, Pittsburgh, PA) bestimmt werden.

[0079] Das Edelmetall liegt auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers vorzugsweise in Form von Metallteilchen vor. Mindestens etwa 90% (Zahlendichte) der Edelmetallteilchen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers weisen vorzugsweise eine größte Abmessung von etwa 0,5 bis etwa 35 nm auf, weiter vorzugsweise eine größte Abmessung von etwa 1 bis etwa 20 nm und am meisten vorzugsweise eine größte Abmessung von etwa 1,5 bis etwa 10 nm auf. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform besitzen mindestens etwa 80% der Edelmetallteilchen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers eine größte Abmessung von etwa 1 bis etwa 15 nm, weiter vorzugsweise eine größte Abmessung von etwa 1,5 bis etwa 10 nm und am meisten vorzugsweise eine größte Abmessung von etwa 1,5 bis etwa 7 nm. Sind die Edelmetallteilchen zu klein, besteht die Tendenz zu einer erhöhten Auslaugung wenn der Katalysator in einer Umgebung verwendet wird, welche dazu neigt, Edelmetalle zu solubilisieren, wie dies der Fall ist, wenn N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure unter Bildung von N-(Phospohonmomethyl)glycin oxidiert wird. Nimmt andererseits die Teilchengröße zu, besteht die Tendenz, dass weniger Oberflächenedelmetallatome pro Edelmetallgesamtkonzentration verwendet werden. Wie vorstehend erörtert, tendiert dies dazu, die Katalysatoraktivität zu vermindern und stellt eine unwirtschaftliche Verwendung des teueren Edelmetalls dar.

[0080] Zusätzlich zum Edelmetall kann auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers mindestens ein Aktivator vorliegen. Ein Aktivator ist, wie hierin definiert, ein Metall, das dazu neigt, die Selektivität, Aktivität und/oder

Stabilität des Katalysators zu erhöhen. Ein Aktivator kann zusätzlich das Auslaugen des Edelmetalls reduzieren. Obwohl der Aktivator üblicherweise in einer Aktivatorabscheidungsstufe auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abgeschieden wird, kann der Kohlenstoffträger natürlich selbst ebenfalls (oder alternativ) einen Aktivator enthalten. Ein Aktivator, welcher auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden wird oder von Haus aus auf der Katalysatoroberfläche vorliegt, ehe die Kohlenstoffträgeroberfläche schließlich reduziert wird (wie nachstehend beschrieben), wird hierin als ein Katalysatoroberflächenaktivator bezeichnet.

[0081] Der/die Katalysatoroberflächenaktivator(en) kann/können zum Beispiel ein weiteres/weitere Edelmetall(e) auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers sein. In Abhängigkeit von der Anwendung können zum Beispiel Ruthenium und Palladium auf einem Kohlenstoffträger, welcher abgeschiedenes Platin umfasst, als Katalysatoroberflächenaktivatoren wirken. Der/die Katalysatoroberflächenaktivator(en) kann/können zum Beispiel alternativ Metall(e) sein, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zinn (Sn), Cadmium (Cd), Magnesium (Mg), Mangan Mn), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Kobalt (Co), Wismut (Bi), Blei (Pb), Titan (Ti), Antimon (Sb), Selen (Se), Eisen (Fe), Rhenium (Re), Zink (Zn), Cer (Ce), Zirkonium (Zr), Tellur (Te) und Germanium (Ge). Der Katalysatoroberflächenaktivator wird vorzugsweise gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wismut, Eisen, Zinn, Tellur und Titan. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysatoroberflächenaktivator Zinn. Bei einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysatoroberflächenaktivator Eisen. Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysatoroberflächenaktivator Titan. Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Katalysator auf seiner Oberfläche sowohl Eisen als auch Zinn. Die Verwendung von Eisen, Zinn, oder von beiden, reduziert im Allgemeinen (1) die Edelmetallauslaugung bei einem über mehre Zyklen verwendeten Katalysator, und neigt (2) dazu, die Aktivität des Katalysators zu erhöhen und/oder aufrechtzuerhalten, wenn der Katalysator dazu verwendet wird, die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zu bewirken. Katalysatoren, welche Eisen umfassen, sind generell am meisten bevorzugt, weil sie dazu neigen, die größte Aktivität und Stabilität im Hinblick auf die Formaldehyd- und Ameisensäureoxidation aufzuweisen.

[0082] Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysatoroberfächenaktivator leichter oxidiert als das Edelmetall (in den Fällen, in denen der Katalysatoroberflächenaktivator auch ein Edelmetall ist, wird das Edelmetall des Katalysatoroberflächenaktivators vorzugsweise leichter oxidiert als das Edelmetall des Nicht-Aktivators). Ein Aktivator wird leichter oxidiert, wenn er ein niedrigeres Ionisationspotential aufweist als das Edelmetall. Die ersten Ionisationspotentiale der Elemente sind auf dem Fachgebiet hinreichend bekannt und finden sich zum Beispiel im "CRC Handbook of Chemistry and Physics", (CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida).

[0083] Die Menge Katalysatoroberflächenaktivator auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers (ob mit der Kohlenstoffoberfläche selbst, dem Metall oder einer Kombination hiervon vereinigt) kann zum Beispiel in Abhängigkeit des/der verwendeten Edelmetall(e) und Katalysatoroberflächenaktivator(en) innerhalb weiter Grenzen schwanken. Der Gewichtsprozentanteil des Katalysatoroberflächenaktivators beträgt typischerweise mindestens etwa 0,05% ([Masse des Katalysatoroberflächenaktivators ÷ Katalysatorgesamtmasse] × 100%). Die Gewichtsprozente des Katalysatoroberflächenaktivators betragen vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 10%, weiter vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 10%, noch weiter vorzugsweise etwa 0,1 bis 2% und am meisten vorzugsweise etwa 0,2% bis etwa 1,5%. Ist der Katalysatoroberflächenaktivator Zinn, betragen die Gewichtsprozente vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 1,5%. Betragen die Gewichtsprozente des Katalysatoroberflächenaktivators weniger als 0,05%, erhöhen sie in der Regel die Aktivität des Katalysators über längere Zeiträume nicht. Andererseits erniedrigen Gewichtsprozente von mehr als 10% die Aktivität des Katalysators.

[0084] Das Molverhältnis des Edelmetalls zum Katalysatoroberflächenaktivator (und in den Fällen, in denen der Katalysatoroberflächenaktivator ebenfalls ein Edelmetall ist, das Molverhältnis des Edelmetall des Nicht-Aktivators zum Edelmetall des Katalysatoroberflächenaktivators) kann zum Beispiel in Abhängigkeit des/der verwendeten Edelmetalls(e) und des/der Katalysatoroberflächenaktivators(en) ebenfalls weit schwanken. Das Verhältnis beträgt vorzugsweise etwa 1000:1 bis etwa 0,01:1, weiter vorzugsweise etwa 150:1 bis etwa 0,05:1, noch weiter vorzugsweise etwa 50:1 bis etwa 0,05:1 und am meisten vorzugsweise etwa 10:1 bis etwa 0,05:1. Ein Katalysator, welcher zum Beispiel Platin und Eisen umfasst, besitzt vorzugsweise ein Platin/Eisen-Verhältnis von etwa 3:1.

[0085] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung ist das Edelmetall (z. B. Pt) mit mindestens einem Katalysatoraktivator (z. B. Sn, Fe oder beiden) legiert, um legierte Metallteilchen zu bilden (und in den Fällen, in denen der Katalysatoroberflächenaktivator ebenfalls ein Edelmetall ist, ist das Edelmetall des Nicht-Aktivators mit dem Edelmetall des Katalysatoroberflächenaktivators legiert). Ein Katalysator, welcher ein Edelmetall umfasst, welches mit mindestens einem Katalysatoroberflächenaktivator legiert ist, neigt dazu,

alle Vorteile zu besitzen, welche vorstehend im Hinblick auf Katalysatoren erörtert wurden, welche generell einen Katalysatoroberflächenaktivator umfassen. Katalysatoren, welche ein mindestens mit einem Katalysatoroberflächenaktivator legiertes Edelmetall umfassen, neigen auch zu einer größeren Widerstandsfähigkeit gegen das Auslaugen des Katalysatoroberflächenaktivators und weiterhin eine größerer Stabilität von Zyklus zu Zyklus bezüglich der Formaldehyd- und Ameisensäureoxidation (Vgl. z. B. Beispiel 1).

[0086] Der Ausdruck Legierung beinhaltet jedes Metallteilchen, welches ein Edelmetall und mindestens einen Katalysatoroberfächenaktivator umfasst, ungeachtet der genauen Art und Weise, in der das Edelmetall und der Katalysatoroberflächenaktivator innerhalb des Teilchens angeordnet sind (obwohl es im Allgemeinen bevorzugt ist, wenn ein Teil der Edelmetallatome auf der Oberfläche des legierten Metallteilchens vorliegt). Die Legierung kann zum Beispiel irgendeine der folgenden sein:

1. Eine intermetallische Verbindung. Eine Intermetallische Verbindung ist eine Verbindung, welche ein Edelmetall und einen Aktivator umfasst (z. B. Pt_3Sn);
2. Eine Substitutionslegierung. Eine Substitutionslegierung besitzt eine einzelne kontinuierliche Phase, ungeachtet der Konzentrationen von Edelmetall- und Aktivatoratomen. Eine Substitutionslegierung enthält typischerweise Edelmetall- und Aktivatoratome ähnlicher Größe (z. B. Platin und Silber oder Platin und Palladium). Substitutionslegierungen werden auch als einphasige Legierungen bezeichnet.
3. Eine Mehrphasenlegierung. Eine Mehrphasenlegierung ist eine Legierung, welche mindestens zwei diskrete Phasen enthält. Eine solche Legierung kann zum Beispiel Pt_3Sn in einer Phase und in Platin gelöstes Zinn in einer getrennten Phase enthalten.
4. Eine Segregationslegierung. Eine Segregationslegierung ist ein Metallteilchen, in dem die Teilchenstöchiometrie mit der Entfernung von der Oberfläche des Metallteilchens schwankt.
5. Eine Einlagerungslegierung. Eine Einlagerungslegierung ist ein Metallteilchen, in dem Edelmetall- und Aktivatoratome mit Nichtmetallatomen wie Bor, Kohlenstoff, Silizium, Stickstoff, Phosphor etc. kombiniert sind.

[0087] Vorzugsweise mindestens etwa 80% (Zahlendichte) der legierten Metallteilchen besitzen eine größte Abmessung von etwa 0,5 bis etwa 35 nm, weiter vorzugsweise eine größte Abmessung von etwa 1 bis etwa 20 nm, noch weiter vorzugsweise eine größte Abmessung von etwa 1 bis etwa 15 nm und am meisten vorzugsweise eine größte Abmessung von etwa 1,5 bis etwa 7 nm.

[0088] Die legierten Metallteilchen brauchen keine einheitliche Zusammensetzung aufzuweisen; Die Zusammensetzungen können von Teilchen zu Teilchen schwanken oder sogar innerhalb des Teilchens selbst. Zusätzlich kann der Katalysator weiterhin Teilchen umfassen, welche nur aus dem Edelmetall oder nur aus dem Katalysatoroberflächenaktivator bestehen. Nichtsdestoweniger ist es bevorzugt, dass die Zusammensetzung Metallteilchen von Teilchen zu Teilchen und innerhalb eines jeden Teilchens im Wesentlichen einheitlich ist und dass die Zahl der Edelmetallatome, welche sich in innigem Kontakt mit den Atomen des Katalysatoroberflächenaktivators befinden, maximiert ist. Es ist auch bevorzugt, wenn auch nicht unbedingt erforderlich, dass die Mehrheit der Edelmetallatome mit einem Katalysatoroberflächenaktivator legiert ist, und weiter bevorzugt, dass im Wesentlichen alle Edelmetallatome mit einem Katalysatoroberflächenaktivator legiert sind. Es ist des Weiteren bevorzugt, wenn auch nicht unbedingt erforderlich, dass die legierten Metallteilchen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers einheitlich verteilt sind.

[0089] Ungeachtet dessen, ob der Katalysatoroberflächenaktivator an das Edelmetall legiert ist oder nicht, wird gegenwärtig angenommen, dass der Katalysatoroberflächenaktivator dazu neigt oxidiert zu werden, wenn der Katalysator während längerer Zeit einem Oxidationsmittel ausgesetzt wird. Ein Katalysatoroberflächenaktivator mit elementarem Zinn neigt zum Beispiel dazu sich unter Bildung von Sn(II)O zu oxidieren, und Sn(II)O dazu neigt sich unter Bildung von $Sn(IV)O_2$ zu oxidieren. Diese Oxidation kann zum Beispiel erfolgen, wenn der Katalysator länger als 1 Stunde der Luft ausgesetzt wird. Obwohl nicht beobachtet worden ist, dass eine solche Oxidation des Katalysatoroberflächenaktivators eine bedeutendere schädliche Wirkung auf die Edelmetallauslaugung, Edelmetallsinterung, Katalysatoraktivität oder Katalysatorstabilität ausübt, macht sie die Analyse der Konzentration schädlicher sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers schwieriger. Wie vorstehend erörtert, kann zum Beispiel die Konzentration schädlicher sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen (d. h. sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, welche die Widerstandsfähigkeit des Edelmetalls gegen Auslaugen und Sintern herabsetzen und die Katalysatoraktivität reduzieren) durch Messung (unter Verwendung von zum Beispiel einer TGA-MS) der CO-Menge bestimmt werden, welche unter hohen Temperaturen in einer inerten Atmosphäre vom Katalysator desorbiert wird. Es wird jedoch gegenwärtig angenommen, dass dann, wenn ein oxidierter Katalysatoroberflächenaktivator auf der Oberfläche vorliegt, die Sauerstoffatome aus dem oxidierten Katalysatoroberflächenaktivator dazu neigen mit Kohlenstoffatomen des Trägers bei hohen Temperaturen in einer inerten Atmosphäre CO zu erzeugen, wodurch sie die Vorstellung

schaffen, dass mehr schädliche sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf der Oberfläche des Trägers vorliegen als tatsächlich vorhanden sind. Solche Sauerstoffatome von einem oxidierten Katalysatoroberflächenaktivator können auch dabei stören, eine verlässliche Voraussage der Edelmetallauslaugung, der Edelmetallsinterung und der Katalysatoraktivität aus einer einfachen Messung (zum Beispiel über eine Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) von Sauerstoffatomen auf der Katalysatoroberfläche zu erhalten.

[0090] Ist der Katalysator, welcher mindestens einen Katalysatoroberflächenaktivator umfasst, demzufolge einem Oxidationsmittel ausgesetzt und dadurch oxidiert worden (z. B. wenn der Katalysator länger als etwa 1 Stunde der Luft ausgesetzt worden ist), wird der Katalysatoroberflächenaktivator vorzugsweise zuerst im Wesentlichen reduziert (wodurch die Sauerstoffatome vom oxidierten Katalysatoroberflächenaktivator aus der Oberfläche des Katalysators entfernt werden), ehe versucht wird, die Menge an schädlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers zu messen. Diese Reduktion erfolgt vorzugsweise durch Erhitzen des Katalysators während 1 Stunde auf eine Temperatur von 500°C in einer Atmosphäre, welche im Wesentlichen aus H_2 besteht. Die Messung der schädlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche erfolgt vorzugsweise (a) nach dieser Reduktion und (b) ehe die Oberfläche nach der Reduktion an ein Oxidationsmittel ausgesetzt wird. Am meisten vorzugsweise erfolgt die Messung sofort nach der Reduktion.

[0091] Die bevorzugte Konzentration der Metallteilchen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers hängt zum Beispiel von der Größe der Metallteilchen, der spezifischen Oberfläche des Kohlenstoffträgers und der Konzentration des Edelmetalls auf dem Katalysator ab. Es wird gegenwärtig allgemein angenommen, dass die bevorzugte Konzentration der Metallteilchen ungefähr etwa 3 bis etwa 1500 Teilchen/μm^2 beträgt (d. h. die Zahl der Metallteilchen pro μm^2 Kohlenstoffträgeroberfläche), insbesondere wenn: (a) mindestens etwa 80% (Teilchendichte) der Metallteilchen eine größte Abmessung von etwa 1,5 bis etwa 7 nm aufweisen, (b) der Kohlenstoffträger eine spezifische Oberfläche von etwa 750 bis etwa 2100 m^2/g (d. h. m^2 Oberfläche des Kohlenstoffträgers pro Gramm Kohlenstoffträger) aufweist und (c) die Konzentration des Edelmetalls auf dem Kohlenstoffträger etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% ([Masse des Edelmetalls ÷ Katalysatorgesamtmasse] × 100) beträgt. Bei weiter bevorzugten Ausführungsformen sind engere Bereiche der Metallteilchenkonzentrationen und Edelmetallkonzentrationen erwünscht. Bei einer solchen Ausführungsform beträgt die Konzentration der Metallteilchen etwa 15 bis etwa 800 Teilchen/μm^2 und die Konzentration des Edelmetalls auf der Kohlenstoffträgeroberfläche etwa 2 bis etwa 10 Gew.-%. Bei einer sogar weiter bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration der Metallteilchen etwa 15 bis etwa 600 Teilchen/μm^2 und die Konzentration des Edelmetalls auf der Kohlenstoffträgeroberfläche etwa 2 bis etwa 7,5 Gew.-%. Bei der am meisten bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration der Metallteilchen etwa 15 bis etwa 400 Teilchen/μm^2 und die Konzentration des Edelmetalls auf der Kohlenstoffträgeroberfläche etwa 5 Gew.-%. Die Konzentration der Metallteilchen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers kann mithilfe auf dem Fachgebiet bekannter Verfahren gemessen werden.

[0092] Die Oberfläche des Kohlenstoffträgers wird vorzugsweise vom Sauerstoff befreit, ehe das Edelmetall darauf abgeschieden wird. Die Oberfläche wird vorzugsweise unter Verwendung einer Hochtemperaturdesoxidationsbehandlung vom Sauerstoff befreit. Eine solche Behandlung kann in einem einstufigen oder mehrstufigen Vorgang bestehen, welcher in jedem Fall zu einer chemischen Reduktion aller sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers führt.

[0093] Bei einer zweistufigen Hochtemperaturdesoxidationsbehandlung wird der Kohlenstoffträger zuerst mit einem Oxidationsmittel in der gasförmigen oder flüssigen Phase behandelt, um in relativ niedrigen Oxidationszuständen vorliegende sauerstoffhaltige Funktionalitäten (z. B. Ketone, Aldehyde und Alkohole) in vergleichsweise höhere Funktionalitäten (z. B. Carbonsäuren) umzuwandeln, welche bei hohen Temperaturen leichter von der Katalysatoroberfläche abzuspalten sind. Repräsentative Flüssigphasenoxidationsmittel schließen Salpetersäure, H_2O_2, Chromsäure und Hypochlorit ein, wobei konzentrierte Salpetersäure mit etwa 10 bis etwa 80 Gramm HNO_3 pro 100 Gramm wässrige Lösung bevorzugt ist. Repräsentative gasförmige Oxidationsmittel schließen molekularen Sauerstoff, Ozon, Stickstoffdioxide und Salpetersäuredämpfe ein. Salpetersäuredämpfe sind die bevorzugten Oxidationsmittel. Bei flüssigen Oxidationsmitteln sind Temperaturen von etwa 60 bis etwa 90°C geeignet, während es bei gasförmigen Oxidationsmitteln oft von Vorteil sein kann Temperaturen von etwa 50 bis etwa 500°C oder sogar höher zu verwenden. Die Behandlungsdauer des Kohlenstoffs mit dem Oxidationsmittel kann innerhalb von etwa 5 Minuten bis etwa 10 Stunden weit schwanken. Die Reaktionsdauer beträgt vorzugsweise etwa 30 Minuten bis etwa 6 Stunden. Versuchsergebnisse zeigen, dass die Kohlenstoffbeladung, Temperatur, Oxidatorkonzentration etc, in der ersten Behandlungsstufe nicht besonders kritisch sind, um die gewünschte Oxidation des Kohlenstoffmaterials zu erzielen und nach Gutdünken über einen breiten Beriech geregelt werden können. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die höchstmögliche Kohlenstoffbeladung bevorzugt.

[0094] In zweiter Stufe wird der oxidierte Kohlenstoffträger in einer Stickstoff-, Argon-, Helium oder einer anderen nicht oxidierenden Umgebung (d. h. einer im Wesentlichen sauerstofffreien Umgebung) bei einer Temperatur von vorzugsweise im Bereich von etwa 500 bis etwa 1500°C und weiter vorzugsweise von etwa 600 bis etwa 1200°C pyrolysiert (d. h. erhitzt), um die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen aus der Kohlenstoffoberfläche auszutreiben. Bei Temperaturen größer als 500°C kann eine Umgebung verwendet werden, welche eine geringe Menge Ammoniak (oder eine andere chemische Einheit, welche während der Pyrolyse NH_3 erzeugt), Dampf oder Kohlendioxid umfasst, welche die Pyrolyse unterstützen. Wird die Temperatur des Kohlenstoffträgers auf Temperaturen von weniger als 500°C abgekühlt, kann die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Gasen wie Dampf und Kohlendioxid jedoch zur Rückbildung von Oberflächenoxiden führen und wird demzufolge vorzugsweise vermieden. Folglich erfolgt die Pyrolyse vorzugsweise in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre (z. B. Stickstoff, Argon oder Helium). Bei einer Ausführungsform umfasst die nicht-oxidierende Atmosphäre Ammoniak, welcher dazu neigt, in kürzerer Zeit einen aktiveren Katalysator zu erzeugen, verglichen mit der Pyrolyse in den anderen Atmosphären. Die Pyrolyse kann zum Beispiel in einem Drehrohrofen, einen Wirbelschichtreaktor oder einem herkömmlichen Ofen erfolgen.

[0095] Der Kohlenstoffträger wird im Allgemeinen während einer Zeitspanne von etwa 5 Minuten bis etwa 60 Stunden, vorzugsweise etwa 10 Minuten bis etwa 6 Stunden pyrolysiert. Kürzere Zeiten sind bevorzugt, weil längeres Aussetzen des Kohlenstoffs an erhöhte Temperaturen dazu neigt, die Aktivität des Katalysators zu verringern. Ohne Bindung an eine spezielle Theorie wird gegenwärtig angenommen, dass längeres Aussetzen bei Pyrolysetemperaturen die Bildung von Graphit fördert, welcher eine weniger bevorzugte Form eines Kohlenstoffträgers ist, weil er normalerweise eine kleinere Oberfläche aufweist. Wie vorstehend erörtert, kann ein höher aktiver Katalysator typischerweise in kürzerer Zeit durch Verwendung einer Atmosphäre hergestellt werden, welche Ammoniak umfasst.

[0096] Bei einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung erfolgt die Hochtemperaturdesoxidation in einem Schritt. Diese einstufige Behandlung kann darin bestehen, dass lediglich der Pyrolyseschritt der vorstehend erörterten zweistufigen Hochtemperaturdesoxidationsbehandlung erfolgt. Weiter vorzugsweise besteht jedoch die einstufige Behandlung in der Pyrolyse des Kohlenstoffträgers, wie vorstehend beschrieben, bei gleichzeitigem Überleiten eines N_2-, NH_3-Gasstroms (oder irgendeiner andern chemischen Einheit, welche während der Pyrolyse NH_3 erzeugt) und Dampf über den Kohlenstoff. Obwohl es kein kritisches Merkmal dieser Erfindung ist, ist die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstrom vorzugsweise groß genug um einem entsprechenden Kontakt zwischen den Frischgasreaktanten und der Kohlenstoffoberfläche zu erzielen, jedoch langsam genug, um die Abnahme des Kohlenstoffgewichts und eine Materialverschwendung zu verhindern. Um einen ernsthaften Gewichtsverlust des Kohlenstoffs zu verhindern, kann ein nicht reaktives Gas als Verdünner verwendet werden.

[0097] Verfahren zur Abscheidung des Edelmetalls auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers sind auf dem Fachgebiet allgemein bekannt und schließen ein: Flüssigphasenverfahren wie Reaktionsabscheidungsmethoden (z. B. Abscheidung über die Reduktion von Edelmetallverbindungen und Abscheidung über die Hydrolyse von Edelmetallverbindungen), Ionenaustauschverfahren, Imprägnierung aus überschüssiger Lösung und beginnende Nassimprägnierung; Dampfphasenverfahren, wie Verfahren zur physikalischen und chemischen Abscheidung; Fällung; elektrochemische Abscheidung und stromlose Abscheidung. Vergleiche allgemein Cameron, D. S., Copper, S. J., Dodgson, I. L., Harrison, B. und Jenkins, J. W. "Carbons as Supports für Precious Metal Catalysts", Catalysis Today 7: 113–137 (1990). Katalysatoren, welche Edelmetalle auf der Oberfläche eines Kohlenstoffträgers umfassen, sind im Handel ebenfalls erhältlich, z. B. Aldrich Katalog Nr. 20.593-1,5% Platin auf Aktivkohle (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI); Aldrich Katalog Nr. 20.568-0,5% Palladium auf Aktivkohle.

[0098] Das Edelmetall wird vorzugsweise über ein Reaktionsabscheidungsverfahren abgeschieden, umfassend das Inberührungbringen des Kohlenstoffträgers mit einer Lösung, welche ein Salz des Edelmetalls umfasst und die anschließende Hydrolyse des Salzes. Ein Beispiel eines geeigneten Platinsalzes, welches relativ preiswert ist, ist Hexachloroplatinsäure (H_2PtCl_6). Die Verwendung dieses Salzes zur Abscheidung von Platin auf einem Kohlenstoffträger über die hydrolytische Abscheidung ist in Beispiel 3 veranschaulicht.

[0099] Bei einer Ausführungsform dieser Erfindung wird das Edelmetall auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers unter Verwendung einer Lösung abgeschieden, die ein Edelmetallsalz in einem seiner stärker reduzierten Oxidationszuständen umfasst. Anstelle zum Beispiel ein Pt(IV)-Salz (z. B. H_2PtCl_6) zu verwenden, wird ein Pt(II)-Salz verwendet. Bei einer anderen Ausführungsform wird Platin in seinem elementaren Zustand (z. B. kolloidales Platin) verwendet. Die Verwendung dieser stärker reduzierten Metallvorläufer führt zu einer geringeren Oxidation des Kohlenstoffträges, weswegen auf der Oberfläche des Trägers weniger sauerstoffhaltige

funktionelle Gruppen gebildet werden, während das Edelmetall auf der Oberfläche abgeschieden wird. Ein Beispiel eines Pt(II)-Salzes ist H_2PtCl_4. Ein anderes potentiell verwendbares Pt(II)-Salz ist Diaminodinitriloplatin(II). Beispiel 11 zeigt, dass bei Verwendung dieses Salzes als Metallvorläufer zur Abscheidung des Edelmetalls einen Katalysator liefert, welcher gegen Auslaugen widerstandsfähiger ist als ein unter Verwendung von H_2PtCl_6 hergestellter Katalysator. Ohne Bindung an irgendeine Theorie wird angenommen, dass dies auf der Tatsache beruht, dass Diaminodinitriloplatin(II) während der Reduktion in situ Ammoniak erzeugt, welcher die Entfernung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers weiter fördert. Dieser Vorteil sollte jedoch gegen die mögliche Explosionsgefahr abgewogen werden, welche mit der Verwendung von Diaminodinitriloplatin(II) verbunden ist.

[0100] Katalysatoroberflächenaktivator(en) kann/können auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers vor, gleichzeitig mit, oder nach der Abscheidung des Edelmetalls auf der Oberfläche abgeschieden werden. Verfahren zur Abscheidung eines Aktivators auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers sind auf dem Fachgebiet allgemein bekannt und schließen die gleichen Verfahren ein, wie sie vorstehend für die Abscheidung von Edelmetall erörtert wurden. Bei einer Ausführungsform wird zur Abscheidung des Katalysatoroberflächenaktivators eine Salzlösung verwendet, welche einen Aktivator umfasst. Ein geeignetes Salz, welches zur Abscheidung von Wismut verwendet werden kann, ist $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$; ein geeignetes Salz, welches zur Abscheidung von Eisen verwendet werden kann, ist $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und ein geeignetes Salz zur Abscheidung von Zinn ist $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Es kann selbstverständlich mehr als ein Katalysatoroberflächenaktivator auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abgeschieden werden. Die Beispiele 13, 14, 15 und 17 zeigen das Abscheiden eines Aktivators auf einer Kohlenstoffoberfläche mit einer Salzlösung, welche einen Aktivator umfasst. Beispiel 8 zeigt das Abscheiden von mehr als einem Aktivator (d. h. Eisen und Zinn) auf der Kohlenstoffoberfläche unter Verwendung von Salzlösungen, welche die Aktivatoren umfassen.

[0101] Ein Katalysator, welcher ein Edelmetall umfasst, welches mit mindestens einem Katalysatoroberflächenaktivator legiert ist, ist wie vorstehend vermerkt, besonders bevorzugt. Auf dem Fachgebiet ist eine Vielfalt von präparativen Methoden bekannt, welche verwendet werden können, um eine multimetallische Legierung auf einer Trägeroberfläche zu bilden. Vgl. z. B. V. Ponec & G. C. Bond, "Catalysis by Metals and Alloys", Studies in Surface Science and Catalysis, Band 95 (B. Delmon & J. T. Yates, Beratende Hrsg., Elsevier Science B. V., Amsterdam, Niederlande).

[0102] Bei einer der weiter bevorzugten Ausführungsformen wird die reaktive Abscheidung verwendet, um Metallteilchen abzuscheiden, welche ein mit einem Katalysatoroberflächenaktivator legiertes Edelmetall enthalten. Die reaktive Abscheidung kann zum Beispiel die reduktive Abscheidung umfassen, bei der eine Oberfläche eines Kohlenstoffträgers mit einer Lösung in Berührung gebracht wird, umfassend: (a) ein Reduktionsmittel und (b) (i) eine Verbindung, umfassend das Edelmetall und eine Verbindung, umfassend den Aktivator, oder (ii) eine Verbindung, umfassend sowohl das Edelmetall als auch den Aktivator. Es kann eine breite Vielfalt von Reduktionsmitteln verwendet werden wie Natriumborhydrid, Formaldehyd, Ameisensäure, Natriumformiat, Hydrazinhydrochlorid, Hydroxylamin und unterphosphorige Säure. Verbindungen, welche ein Edelmetall und/oder einen Aktivator umfassen schließen zum Beispiel ein:

1. Halogenidverbindungen: Diese schließen zum Beispiel H_2PtCl_6, K_2PtCl_4, $Pt_2Br_6^{2-}$, K_2PdCl_4, $AuCl_4^{1-}$, $RuCl_3$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, K_2RuCl_6, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $(SnCl_3)^{1-}$, $SnCl_4$, $FeCl_2$ und $TiCl_4$ ein.
2. Oxide und Oxychloridverbindungen: Diese schließen zum Beispiel RuO_4^{2-} und M_2SnO_4 ein.
3. Nitratverbindungen: Diese schließen zum Beispiel $Fe(NO_3)_3$ ein.
4. Aminkomplexe: Diese schließen zum Beispiel $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$, $Pd(NH_2CH_2CH_2NH_2)Cl_2$, $Pt(NH_2CH_2CH_2NH_2)Cl_2$ und $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ein.
5. Phosphinkomplexe: Diese schließen zum Beispiel $Pt(P(CH_3)_3)_2Cl_2$, $IrClCO(P(C_6H_5)_3)_2$, $PtClH(PR_3)_2$ ein, worin jedes R unabhängig ein Hydrocarbyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl etc. ist.
6. Metallorganische Komplexe: Diese schließen zum Beispiel $Pt_2(C_3H_6)_2Cl_4$; $Pd(C_2H_4)_2C_{14}$; $Pt(CH_3COO)_2$, $Pd(CH_3COO)_2$; $K[Sn(HCOO)_3]$; $Fe(CO)_5$; $Fe_3(CO)_{12}$; $Fe_4(CO)_{16}$; $Sn_3(CH_3)_4$ und $Ti(OR)_4$ ein, worin jedes R unabhängig ein Hydrocarbyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl etc. ist.
7. Edelmetall/Aktivator-Komplexe: Diese schließen zum Beispiel $Pt_3(SnCl_3)_2(C_8H_{12})_3$ und $[Pt(SnCl_3)_5]_{3-}$ ein.

[0103] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Hydrolysereaktionen zur Abscheidung eines mit einem Katalysatoroberflächenaktivator legierten Edelmetalls verwendet. In diesem Fall werden Liganden gebildet, welche das Edelmetall und den Aktivator enthalten und dann hydrolysiert, um auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers gut gemischte Metalloxid- und Metallhydroxidcluster zu bilden. Die Liganden können zum Beispiel durch Inberührungbringen der Oberfläche des Trägers mit einer Lösung gebildet werden, umfassend (a) eine Verbindung, welche das Edelmetall und eine Verbindung umfasst, welche den Aktivator umfasst, oder (b) eine Verbindung, welche sowohl das Edelmetall als auch den Aktivator umfasst. Geeignete Verbin-

dungen, welche ein Edelmetall und/oder einen Aktivator umfassen, sind vorstehend im Hinblick auf die reduktive Abscheidung aufgeführt. Die Hydrolyse der Liganden kann zum Beispiel durch Erhitzen der Mischung (z. B. auf eine Temperatur von mindestens etwa 60°C) erreicht werden. Beispiel 1 veranschaulicht weiterhin die Verwendung von Hydrolysereaktionen zur Abscheidung eines Edelmetalls (d. h. Platin), das mit dem Katalysatoroberflächenaktivator (d. h. Eisen) legiert ist.

[0104] Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen reaktiven Abscheidungsmethoden gibt es viele andere Methoden, welche zur Legierungsbildung verwendet werden können. Diese schließen zum Beispiel ein:

1. Bilden der Legierung durch Einführen von Meallverbindungen (welche einfach oder komplex und kovalent oder ionisch sein können) auf die Oberfläche des Trägers über Imprägnierung, Adsorption aus einer Lösung und/oder Ionenaustausch.
2. Bilden der Legierung durch gemeinsame Vakuumabscheidung von Metalldämpfen, welche das Edelmetall und den Aktivator enthalten, auf der Oberfläche.
3. Bilden der Legierung durch Abscheidung eines Erzmetalls auf einem vorher abgeschiedenen Metall, welches zur Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodischen Systems der Elemente gehört (d. h. Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt) über zum Beispiel elektrolytische oder stromlose Galvanisierung.
4. Bilden der Legierung durch: (a) Abscheiden von Metallkomplexen, welche Metalle im Valenzzustand Null (d. h. Carbonyl-, π-Allyl- oder Cyclopentadienylkomplexe aus Edelmetall und Aktivator) enthalten auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers; und (b) Entfernen der Liganden durch zum Beispiel Erhitzen oder Reduzieren, um auf der Oberfläche Legierungsteilchen zu bilden.
5. Bilden der Legierung durch Inberührungbringen einer eine Metallverbindung (z. B. Metallchlorid oder Metallalkylverbindung) enthalten-den Lösung mit einem vorher abgeschiedenen Metallhydrid, welches ein zur Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodischen Systems der Elemente gehörendes Metall enthält.
6. Bilden der Legierung durch gemeinsame Abscheidung (entweder gleichzeitig oder nacheinander) von Metallkomplexen (entweder vorgeformt oder in situ, welche Edelmetall(e) und Aktivator(en) enthalten, auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers.
7. Bilden der Legierung durch Vorformen von Legierungsteilchen als Kolloide oder Aerosole und anschließendes Abscheiden der vorgeformten Legierungsteilchen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers. Kolloidale Teilchen, welche Platin und Zinn enthalten, können leicht durch Kochen einer verdünnten Lösung von H_2PtCl_6 und $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ mit einer Natriumcitratlösung gebildet werden, um dies zu erläutern. Schutzstoffe (Kohlenhydrate, Polymere, lipophile quaternäre Stickstoffsalze) können verwendet werden, um das Wachstum der Metalllegierungsteilchen wirksam zu steuern. Diese Methode ist daher oft nützlich, um eine enge Verteilung der Legierungsteilchengröße zu bilden.

[0105] Die vorstehend erörterten Verfahren zur Legierungsbildung dienen selbstverständlich lediglich der Veranschaulichung und sind nicht erschöpfend. Ein Fachmann kann unter Verwendung der Lehre dieser Spezifikation und der allgemeinen Kenntnis auf dem Fachgebiet routinemäßig bestimmen, welches der zahlreichen auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren zur Legierungsbildung für eine spezielle Anwendung geeignet ist.

[0106] Ungeachtet des zur Legierungsbildung verwendeten Verfahrens ist es nach Abscheidung der Metalle auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers oft vorzuziehen, den Träger unter Verwendung von zum Beispiel Unterdruck, nicht-oxidierender Umgebung (vorzugsweise N_2, einem Edelgas oder beidem) zu trocknen. Die Verwendung eines Trocknungsschrittes ist besonders bevorzugt, wenn die Oberfläche des Trägers anschließend durch Erhitzen der Oberfläche (und sogar weiter bevorzugt, wenn das Erhitzen in einer nicht-oxidierenden Umgebung erfolgt) reduziert wird. Der Träger wird getrocknet um den Feuchtigkeitsgehalt des Trägers vorzugsweise auf weniger als etwa 5 Gew.-% zu reduzieren.

[0107] Das Reduzieren der Oberfläche des Kohlenstoffträgers nach der Abscheidung des/der Edelmetalls(e) und des/der Katalysatoroberflächenaktivators(en) erhöht selbstverständlich den Umfang des mit dem Katalysatoroberflächenaktivator legierten Edelmetalls. Eine solche Reduktion tendiert auch oft dazu, die in den bevorzugten Größenbereich fallende Teilchenzahl zu erhöhen.

[0108] Nachdem der Kohlenstoffträger mit dem/den Edelmetall(en) (und Katalysatoroberflächenaktivator(en), sofern vorliegend) imprägniert worden ist, wird die Oberfläche des Katalysators vorzugsweise reduziert. Die Oberfläche des Katalysators kann geeigneterweise zum Beispiel durch Erhitzen der Oberfläche auf eine Temperatur von mindestens 400°C reduziert werden. Es ist besonders bevorzugt, dieses Erhitzen in einer nicht-oxidierenden Umgebung (z. B. Stickstoff, Argon oder Helium) durchzuführen. Es ist auch weiter bevorzugt, dass die Temperatur größer als etwa 500°C ist. Die Temperatur beträgt noch weiter vorzugsweise etwa 550 bis etwa 1200°C und am meisten vorzugsweise etwa 550 bis etwa 900°C. Temperaturen von weniger als 400°C neigen dazu, die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen von der Oberfläche des Kohlenstoffträgers nicht zufriedens-

tellend zu entfernen. Andererseits neigen Temperaturen größer 1200°C dazu, die Aktivität des Katalysators zu reduzieren. Temperaturen von etwa 400 bis etwa 500°C werden vorzugsweise nur verwendet, wenn die Oberfläche des Kohlenstoffträgers ein Kohlenstoffatom/Sauerstoffatom-Verhältnis von mindestens etwa 20:1 aufweist, ehe das Edelmetall auf der Oberfläche abgeschieden wird.

[0109] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche des Katalysators durch ein Verfahren reduziert, welches das Aussetzen der Oberfläche an eine reduzierende Umgebung umfasst. Zum Beispiel kann die Katalysatorprobe vor dem Erhitzen mit einem Flüssigphasenreduktionsmittel wie Formaldehyd oder Ameisensäure vorbehandelt werden. Das Erhitzen erfolgt sogar weiter vorzugsweise in Gegenwart eines Gasphasenreduktionsmittels (Das Verfahren des Erhitzens des Katalysators in Gegenwart eines Gasphasenreduktionsmittels wird manchmal als Hochtemperaturgasphasenreduktion bezeichnet). Während des Erhitzens können verschiedene Gasphasenreduktionsmittel verwendet werden, einschließend, jedoch ohne Beschränkung darauf, Ha, Ammoniak und Kohlenmonoxid. Wasserstoffgas ist am meisten bevorzugt, weil die kleine Molekülgröße von Wasserstoff eine bessere Penetration in die tiefsten Poren des Kohlenstoffträgers erlaubt. Der Rest des Gases besteht vorzugsweise im Wesentlichen aus einem nicht-oxidierenden Gas wie Stickstoff, Argon oder Helium. Das Gas kann eine begrenzte H_2-Konzentration umfassen, obwohl H_2-Konzentrationen von weniger als 1,0% wegen des Zeitbedarfs, der benötigt wird, um die Oberfläche des Trägers zu reduzieren, nachteilig sind. Das Gas umfasst vorzugsweise etwa 5 bis etwa 50 Vol.-% H_2 und am meisten vorzugsweise etwa 5 bis etwa 25 Vol.-% H_2.

[0110] Die bevorzugte Zeitdauer, während der die Katalysatoroberfläche erwärmt wird, hängt vom Stoffübergang des Reduktionsmittels auf die Katalysatoroberfläche ab. Ist das Reduktionsmittel ein nicht-oxidierendes Gas, welches etwa 10 bis etwa 20 Vol.-% Ha umfasst, wird die Oberfläche vorzugsweise von 15 Minuten bis 24 Stunden auf etwa 550 bis etwa 900°C bei einer Raumgeschwindigkeit von etwa 1 bis etwa 5000 h^{-1} erhitzt. Die Raumgeschwindigkeit beträgt weiter vorzugsweise etwa 10 bis etwa 2500 h^{-1}, und sogar weiter vorzugsweise etwa 50 bis etwa 750 h^{-1}. Bei der am meisten bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Wärmebehandlung bei den vorstehend bevorzugten Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten von etwa 1 bis 10 Stunden. Das Erhitzen der Oberfläche bei Raumgeschwindigkeiten von weniger als 1 h^{-1}, ist von Nachteil, weil die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers nicht ausreichend zerstört werden können. Andererseits ist das Erhitzen der Oberfläche auf Raumgeschwindigkeiten größer als 5000 h^{-1} unwirtschaftlich.

[0111] Sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, welche von vornherein auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers vorhandenen sind, sind im Allgemeinen nicht erforderlich oder sogar erwünscht, um eine angemessene Verteilung und Retention des Edelmetalls zu erhalten. Ohne Bindung an irgendeine spezielle Theorie wird angenommen, dass dieser Aufheizschritt die Platin/Kohlenstoff-Wechselwirkung auf dem Katalysator durch Entfernung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers verstärkt wird, einschließend jene, welche durch Abscheidung des Edelmetalls auf der Oberfläche gebildet werden. Es wird angenommen, das diese sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen instabile Verankerungsstellen für das Edelmetall darstellen, weil sie dazu neigen, die möglicherweise stärkeren π-Wechselwirkungen zwischen dem Edelmetall und dem Kohlenstoffträger zu beeinträchtigen. Das Erhitzen allein wird viele der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers zersetzen und dadurch entfernen. Durch Erhitzen der Oberfläche in Gegenwart eines Reduktionsmittels (z. B. H_2) können jedoch mehr sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen entfernt werden.

[0112] Beträgt das Kohlenstoffatom/Sauerstoffatom-Verhältnis auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers weniger als etwa 20:1, ehe das Edelmetall auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden wird, wird die Oberfläche vorzugsweise unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Hochtemperaturgasphasenreduktionsbehandlung bei einer Temperatur größer als 500°C reduziert, obwohl die Oberfläche wahlweise zusätzlich zur Hochtemperaturgasphasenreduktion mit anderen Reduktionsumgebungen behandelt wird. Beträgt das Kohlenstoffatom/Sauerstoffatom-Verhältnis auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers andererseits mindestens 20:1, ehe das Edelmetall auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden wird, können anstelle der Hochtemperaturgasphasenreduktion verschiedene alternative Reduktionsumgebungen verwendet werden.

[0113] Die Oberfläche des Katalysators kann wenigstens teilweise dadurch reduziert werden, dass sie mit einem Amin wie Harnstoff, einer Ammonimumionen umfassenden Lösung (z. B. Ammoniumformiat oder Ammoniumoxalat) oder Ammoniakgas behandelt wird, wobei Ammoniakgas oder eine Ammoniumionen umfassende Lösung am meisten bevorzugt sind. Diese Aminbehandlung wird vorzugsweise zu anderen Reduktionsbehandlungen verwendet und wird am meisten vorzugsweise vor der Hochtemperaturgasphasenreduktion verwendet. Bei einer solchen Ausführungsform wird das Edelmetall auf der Oberfläche durch Behandeln mit einer

Ammoniumionen umfassenden Edelmetallvorläuferlösung abgeschieden. Alternativ kann der Träger, nachdem das Edelmetall auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden worden ist, mit einer Ammoniumionen umfassenden Lösung gewaschen oder mit einem Ammoniak umfassenden Gas in Kontakt gebracht werden. Am meisten vorzugsweise wird die Katalysatoroberfläche nach der Abscheidung des Edelmetalls mit verdünnter wässriger Ammoniaklösung gewaschen. In diesem Fall wird der Katalysator zu reinem Wasser zugegeben und einige Stunden gerührt, um die Oberfläche des Katalysators zu benetzen. Als Nächstes wird unter Rühren der Katalysatoraufschlämmung eine Ammoniumionen umfassende Lösung zu der Katalysatoraufschlämmung in einer Menge zugesetzt, welche ausreicht, einen pH von größer als 7, weiter vorzugsweise von etwa 8 bis etwa 12 und am meisten vorzugsweise von etwa 9,5 bis etwa 11,0 zu liefern. Weil die Temperatur und der Druck nicht kritisch sind, erfolgt dieser Schritt vorzugsweise bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Beispiel 10 veranschaulicht diese Reduktionsbehandlung ausführlicher.

[0114] Natriumborhydrid ($NaBH_4$) kann ebenfalls zur Reduktion der Katalysatoroberfläche verwendet werden. Diese Behandlung wird, wie die Aminbehandlung, vorzugsweise zusätzlich zu anderen Reduktionsbehandlungen verwendet und am meisten vorzugsweise vor der Hochtemperaturgasphasenreduktion. Vorzugsweise wird nach Abscheidung des Edelmetalls auf der Oberfläche des Trägers der Träger mit einer $NaBH_4$-Lösung in Gegenwart von NaOH bei einem pH von etwa 8 bis etwa 14 etwa 15 bis etwa 180 Minuten gewaschen. Die eingesetzte $NaBH_4$-Menge reicht vorzugsweise aus, um das gesamte Edelmetall zu reduzieren. Weil die Temperatur und der Druck nicht kritisch sind, erfolgt dieser Schritt vorzugsweise bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Beispiel 12 veranschaulicht diese Reduktionsbehandlung ausführlicher.

[0115] Alle vorstehenden Behandlungen, welche dazu verwendet werden können, die Oberfläche des Katalysators zu reduzieren, können selbstverständlich auch dazu verwendet werden, die Oberfläche des Kohlenstoffträgers vor der Abscheidung des Edelmetalls auf der Oberfläche von Sauerstoff zu befreien.

[0116] Bei vielen Verfahren, bei denen es erwünscht ist, dass der Katalysator einen Aktivator enthält, wird der Aktivator zum Beispiel mittels der vorstehend beschriebenen Aktivatorabscheidungsmethoden vorher abgeschieden (Dieser Abscheidungsschritt erfolgt oft durch den Hersteller des Katalysators). Dieser Aktivatorabscheidungsschritt neigt jedoch dazu die Katalysatorherstellungskosten zu erhöhen. Um diese zusätzlichen Kosten zu vermeiden wurde gefunden, dass die Vorteile eines Aktivators (z. B. erhöhte Selektivität, Aktivität und/oder Katalysatorstabilität) allein durch direktes Mischen eines Aktivators (d. h. eines zusätzlichen Aktivators) mit einem Kohlenstoff-getragenen edelmetallhaltigen Katalysator (insbesondere mit einem der vorstehend beschriebenen reduzierten Katalysatoren) erhalten werden können. Dieses Mischen kann zum Beispiel direkt in der Oxidationsreaktionszone erfolgen, in welcher das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrat oxidiert wird. Dieses Mischen kann zum Beispiel alternativ getrennt von der Oxidationsrektion erfolgen, wie in einem Katalysatorvorratsbehälter.

[0117] Es wurde insbesondere festgestellt, dass bestimmte Metalle und/oder Metallverbindungen als Ergänzungsaktivatoren bei der Oxidation eines durch einen Kohlenstoff getragenen edelmetallhaltigen Katalysator katalysierten N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrats fungieren. Es wurde gefunden, dass derartige Ergänzungsaktivatoren bei der Verstärkung des Oxidationsvermögens des Edelmetalls auf Kohlenstoffkatalysatoren für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrats zu einem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt wirksam sind, wobei sie die Katalyse der erwünschten Umwandlung zu N-(Phosphonomethyl)glycin, die Oxidation des Nebenprodukts Formaldehyd zu Ameisensäure und die Oxidation des Nebenprodukts Ameisensäure zu Kohlendioxid verstärken.

[0118] Der/die Zusatzaktivator(en) können je nach Anwendung zum Beispiel Zinn, Cadmium, Magnesium, Mangan, Ruthenium, Nickel, Kupfer, Aluminium, Kobalt, Wismut, Blei, Titan, Antimon, Selen, Eisen, Rhenium, Zink, Cer, Zirkon, Tellur, Natrium, Kalium, Vanadin, Gallium, Tantal, Niob, Rubidium, Lanthan und/oder Germanium sein. Wismut, Blei, Germanium, Tellur, Titan, Kupfer und/oder Nickel sind als Zusatzaktivator(en) oft weiter bevorzugt.

[0119] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Zusatzaktivator Wismut. In Übereinstimmung mit dieser Erfindung wurde gefunden, dass die Anwesenheit von Wismut zur Erhöhung der Selektivität eines kohlenstoffhaltigen, edelmetallhaltigen Katalysators (insbesondere des vorstehend beschriebenen reduzierten Katalysators) besonders wirksam ist, wenn es dazu verwendet wird, die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrats zu einem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu katalysieren. Noch spezieller ist gefunden worden, dass die Anwesenheit von Wismut eine Erhöhung der Ameisensäuremenge als Nebenprodukt verursacht, die katalytisch oxidiert wird. In einigen Fällen (insbesondere in denen der Katalysator einen Katalysatoroberflächenaktivator umfasst) wurde auch gefunden, dass die Anwesenheit von Wis-

mut eine Erhöhung der Formaldehydmenge als Nebenprodukt verursacht, die katalytisch oxidiert wird. Dieser erhöhte Abbau eines oder beider dieser Nebenprodukte führt umgekehrt dazu, dass weniger N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin als Nebenprodukt gebildet wird (Es wird angenommen, dass dies auf der Tatsche beruht, dass die Bildung von jeweils einem Molekül N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin als Nebenprodukt entweder (a) zwei Formaldehydmoleküle, oder (b) ein Ameisensäuremolekül und ein Formaldehydmolekül erfordert). Es wurde weiterhin gefunden, dass in manchen Fällen (insbesondere, in denen mehr als ein Zusatzaktivator verwendet wird) die Anwesenheit von Wismut auch die Menge Edelmetall reduzieren kann, welche aus dem Kohlenstoffträger des Katalysators während der Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrats ausgelaugt wird.

[0120] Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird Tellur als Zusatzaktivator verwendet. Wie bei der vorstehenden Ausführungsform, bei der Wismut als Zusatzaktivator eingebaut wird, ist gefunden worden, dass die Anwesenheit von Tellur ebenfalls wirksam ist, um die Selektivität eines Kohlenstoff-getragenen, edelmetallhaltigen Katalysators (insbesondere des vorstehend beschriebenen reduzierten Katalysators) zu erhöhen, wenn er zur Katalyse der Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrats verwendet wird, um ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu bilden. Insbesondere ist gefunden worden, dass Tellur die Aktivität des Katalysators bei der Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrats erhöhen kann. Es ist weiterhin gefunden worden, dass das Auslaugen von Edelmetall aus dem Kohlenstoffträger des Katalysators während der Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrats in Anwesenheit von Tellur im Reaktionsmedium (insbesondere wenn auch Wismut anwesend ist) reduziert werden kann.

[0121] Bei einer am meisten bevorzugten Ausführungsform werden beide, Wismut und Tellur, als Zusatzaktivatoren verwendet.

[0122] Das Mischen des Zusatzaktivators und des Katalysators erfolgt vorzugsweise in einem flüssigen Medium. Das Mischen kann, wie vorstehend angegeben, zum Beispiel direkt in einem flüssigen Reaktionsmedium erfolgen, in dem das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigssäuresubstrat oxidiert wird. Erfolgt jedoch die Oxidationsreaktion unter Druck, ist der Reaktionsbehälter normalerweise abgedichtet, und es ist folglich oft weiter bevorzugt, den Katalysator mit dem Zusatzaktivator getrennt vom Reaktionsbehälter zu mischen, wie in einen Katalysatorvorratsbehälter oder -rezirkulationsbehälter.

[0123] Der Zusatzaktivator wird in die Mischflüssigkeit typischerweise in Form einer anorganischen oder organischen Verbindung eingeführt, welche den Zusatzaktivator enthält. Die aktivatorhaltige Verbindung kann in der Flüssigkeit löslich oder unlöslich sein, ist am typischsten aber wenigstens teilweise löslich. Die am Zusatzaktivatoratom befindliche funktionelle Gruppe ist generell nicht kritisch (obwohl sie vorzugsweise eine landwirtschaftlich annehmbare funktionelle Gruppe ist. Geeignete Verbindungen schließen zum Beispiel typischerweise Oxide, Hydroxide, Salze anorganischer sauerstofffreier Säuren, Salze organischer Oxysäuren, Salze aliphatischer oder aromatischer organischer Säuren, und Phenate ein.

[0124] Geeignete wismuthaltige Verbindungen schließen zum Beispiel anorganische oder organische Verbindungen ein, in denen das/die Wismutatom(e) einen höheren Oxidationsgrad als 0 (z. B. 2, 3, 4, oder 5), am meisten vorzugsweise 3 aufweisen. Beispiele derartiger geeigneter Wismutverbindungen schließen ein:

1. Wismutoxide: Diese schließen zum Beispiel BiO, Bi_2O_3, Bi_2O_4, Bi_2O_5 und ähnliche ein
2. Wismuthydroxide: Diese schließen zum Beispiel $Bi(OH)_3$ und ähnliche ein.
3. Wismutsalze anorganischer sauerstofffreier Säuren: Diese schließen zum Beispiel Wismutchlorid (z. B. $BiCl_3$), Wismutbromid (z. B. $BiBr_3$), Wismut-iodid (z. B. BiI_3), Wismuttellurid (z. B. Bi_2Te_3) und ähnliche ein. Wismuthalogenide sind typischerweise weniger bevorzugt, weil sie dazu neigen, die Prozessausrüstung zu korrodieren.
4. Wismutsalze anorganischer Oxysäuren: Diese schließen zum Beispiel Wismutsulfit (z. B. $Bi_2(SO_3)_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 5H_2O$), Wismutsulfat (z. B. $Bi_2(SO_4)_3$), Wismutylsulfat (z. B. $(Bi)HSO_4$), Wismutylnitrit (z. B. $(BiO)NO_2 \cdot 0{,}5H_2O$), Wismutnitrat (z. B. $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, auch als Wismutnitratpentahydrat bekannt), Wismutylnitrat (z. B. $(BiO)NO_3$, auch als Wismutsubnitrat, Wismutnitratoxid und Wismutoxynitrat bekannt) Wismutmagnesiumdoppelnitrat (z. B. $2Bi(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$), Wismutphosphit (z. B. $Bi_2(PO_3H)_3 \cdot 3H_2O$), Wismutphosphat (z. B. $BiPO_4$), Wismutpyrophosphat (z. B. $Bi_4(P_2O_7)_3$), Wismutylcarbonat (z. B. $(BiO)_2CO_3$, auch als Wismutsubcarbonat bekannt), Wismutperchlorat (z. B. $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$), Wismut-antimonat (z. B. $BiSbO_4$), Wismutarsenat (z. B. $Bi(AsO_4)_3$, Wismutselenit (z. B. $Bi_2(SeO_2)_3$), Wismuttitanat (z. B. $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$) und ähnliche. Diese Salze schließen auch Oxysäuren ein, welche sich von Übergangsmetallen ableiten, wie zum Beispiel Wismutvanadat (z. B. $BiVO_4$), Wismutniobat (z. B. $BiNbO_4$), Wismuttantalat ($BiTaO_4$), Wismutchromat ($Bi_2(CrO_4)$, Wismutyl-dichromat (z. B. $(BiO)_2Cr_2O_7$), Wismutylchromat (z. B. $H(BiO)CrO_4$), Wismu-

tylkaliumdoppelchromat (z. B. $K(BiO)CrO_4$), Wismutmolybdat (z. B. $Bi_2(MoO_4)_3$), Wismutnatriumdoppelmolybdat (z. B. $NaBi(MoO_4)_2$), Wismutwolframat (z. B. $Bi_2(WO_4)_3$), Wismutpermanganat (z. B. $Bi_2O_2(OH)MnO_4$), Wismutzirkonat (z. B. $2Bi_2O_3 \cdot 3ZrO_2$) und ähnliche.

5. Wismutsalze aliphatischer oder aromatischer organischer Säuren: Diese schließen zum Beispiel Wismutacetat (z. B. $Bi(C_2H_3O_2)_3$), Wismutylpropionat (z. B. $(BiO)CH_3H_5O_2$), Wismutbenzoat (z. B. $C_6H_5CO_2Bi(OH)_2$), Wismutylsalicylat (z. B. $C_6H_4CO_2(BiO)(OH)$), Wismut-oxalat (z. B. $(C_2O_4)_3Bi_2$), Wismuttartrat (z. B. $Bi_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 6H_2O$), Wismutlactat (z. B. $(C_6H_9O_5)OBi \cdot 7H_2O$), Wismutcitrat (z. B. $C_6H_5O_7Bi$) und ähnliche ein.

6. Wismutphenate: Diese schließen zum Beispiel Wismutgallat (z. B. $C_7H_7O_7Bi$), Wismutpyrogallat (z. B. $C_6H_3(OH)_2(OBi)(OH)$ und ähnliche ein.

7. Verschiedenartige andere organische und anorganische Wismutverbindungen: Diese schließen zum Beispiel Wismutphosphid (z. B. BiP), Wismutarsenid (Bi_3As_4), Natriumwismutat (z. B. $NaBiO_3$), Wismutthiocyanessigsäure (z. B. $H_2(Bi(BNS)_5) \cdot H_3(Bi(CNS)_6)$), Natriumsalz der Wismutthiocyanessigsäure, Kaliumsalz der Wismutthiocyanessigsäure, Trimethylwismuthin (z. B. $Bi(CH_3)_3$), Triphenylwismuthin (z. B. $Bi(C_6H_5)_3$), Wismutoxychlorid (z. B. BiOCl), Wismutoxyiodid (z. B. BiOI) und ähnliche.

[0125] Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist die Wismutverbindung ein Wismutoxid, Wismuthydroxid oder Wismutsalz einer anorganischen Oxysäure. Die Wismutverbindung ist weiter vorzugsweise Wismutnitrat (z. B. $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, Wismutylcarbonat (z. B. $(BiO)_2CO_3$) oder Wismutoxid (z. B. Bi_2O_3), wobei Wismut(III)-oxid (d. h. Bi_2O_3) am meisten bevorzugt ist, weil es keine Gegenionen enthält, welche das Reaktionsendprodukt verunreinigen können.

[0126] Geeignete tellurhaltige Verbindungen schließen zum Beispiel anorganische oder organische Verbindungen ein, in denen das/die Telluratom(e) in einer höheren Oxidationsstufe als 0 (z. B. 2, 3, 4, 6, oder 6), am meisten vorzugsweise 4 vorliegen.

1. Telluroxide: diese schließen zum Beispiel TeO_2, Te_2O_3, Te_2O_5, TeO_3 und ähnliche ein.

2. Tellursalze anorganischer Sauerstofffreier Säuren: Diese schließen zum Beispiel Tellurtetrachlorid (z. B. $TeCl_4$), Tellurtetrabromid (z. B. $TeBr_4$), Tellurtetraiodid (z. B. TeI_4) und ähnliche ein.

3. Tellursalze anorganischer Oxysäuren: Diese schließen zum Beispiel Tellurige Säure (z. B. H_2TeO_3), Tellursäure (z. B. H_2TeO_4 oder $Te(OH)_6$), Tellurnitrat (z. B. $Te_2O_4 \cdot HNO_3$) und ähnliche ein.

4. Verschiedenartige andere organische und anorganische Tellurverbindungen: Diese schließen zum Beispiel Dimethyltellurdichlorid, Bleitelluroxid, Tellurisopropoxid, Ammoniumtellurat, Tellurthioharnstoff und ähnliche ein.

[0127] Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist die Tellurverbindung ein Telluroxid oder ein Tellursalz einer anorganischen sauerstofffreien Säure. Die Tellurverbindung ist weiter vorzugsweise Tellurdioxid (z. B. TeO_2), Tellurtetrachlorid (z. B. $TeCl_4$) oder Tellursäure (z. B. $Te(OH)_4$), wobei Tellurtetrachlorid am meisten bevorzugt ist.

[0128] Die in die Reaktionszone eingeführte bevorzugte Menge Zusatzaktivator hängt zum Beispiel von der Masse des Kohlenstoff-getragenen edelmetallhaltigen Katalysators ab (d. h. die Gesamtmasse aus Kohlenstoffträger, Edelmetall und irgendwelchen anderen Katalysatorbestandteilen); der Gesamtmasse der in die Reaktion eingespeisten Mischung; und der Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats.

[0129] Im Allgemeinen beträgt das Verhältnis der in den/die Reaktor(en) eingespeisten Masse des Zusatzaktivators zur Masse des Kohlenstoff-getragenen edelmetallhaltigen Katalysators vorzugsweise mindestens etwa 1:15.000, weiter vorzugsweise mindestens etwa 1:5000, sogar weiter vorzugsweise mindestens etwa 1:2500 und am meisten vorzugsweise mindestens 1:1000. Obwohl es machbar ist, die vorliegende Erfindung ohne Schädigung der Oxidationsreaktion zu praktizieren, wenn das Verhältnis der Masse des Zusatzaktivators zur Masse des Kohlenstoff-getragenen, edelmetallhaltigen Katalysators in der Größe von etwa 1:750, etwa 1:500, etwa 1:300 und sogar in der Größe von etwa 1:50 oder 1:40 liegt, haben sich die bevorzugten, vorstehend beschriebenen kleineren Verhältnisse für die meisten Anwendungen, und insbesondere für die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats, als wirksam erwiesen.

[0130] Das Verhältnis der Masse des Zusatzaktivators zur der in den Reaktor eingespeisten die Reaktionsgesamtmasse beträgt mindestens etwa 1:1.000.000, weiter vorzugsweise mindestens etwa 1:100.000, sogar weiter vorzugsweise mindestens etwa 1:40.000 und am meisten vorzugsweise etwa 1:40000 bis etwa 1:15.000.

[0131] Obwohl Verhältnisse größer als 1:8000 normalerweise ohne Schädigung der Oxidationsreaktion ver-

wendet werden können, wird im Allgemeinen ein Verhältnis kleiner als 1:8000 bevorzugt (insbesondere mit Wismut als Zusatzaktivator).

[0132] Das Verhältnis der Masse des Zusatzaktivators zur der in den Reaktor eingespeisten Masse des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats beträgt vorzugsweise mindestens etwa 1:100.000, weiter vorzugsweise 1:10.000, sogar weiter vorzugsweise wenigstens etwa 1:4000 und am meisten vorzugsweise etwa 1:4000 bis etwa 1:2000. Obwohl Verhältnisse größer als 1:1000 normalerweise ohne Schädigung der Oxidationsreaktion verwendet werden können, wird im Allgemeinen ein Verhältnis kleiner als 1:1000 bevorzugt (insbesondere wenn der Zusatzaktivator Wismut ist).

[0133] Wo ein besonderes Edelmetall auf einem Kohlenstoffkatalysator zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats verwendet wird, kann sowohl der Katalysator als auch der Zusatzaktivator in ein wässriges Reaktionsmedium eingespeist werden, welches das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat und Sauerstoff enthält. Der Zusatzaktivator kann in einem Massenverhältnis von wenigstens etwa 1:15.000, vorzugsweise von wenigstens etwa 1:5000, weiter vorzugsweise von wenigstens etwa 1:2500 und am meisten vorzugsweise von mindestens 1:1000 eingespeist werden. Mit fortschreitender Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats werden Formaldehyd und Ameisensäure als Nebenprodukte erzeugt. Der Katalysator oxidiert nicht nur das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat wirksam, sondern auch die weitere Oxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure sowie die von Ameisensäure zu Kohlendioxid. Die Anwesenheit des Zusatzaktivators wirkt sich auf die katalytische Oxidation dieser Nebenprodukte, insbesondere auf die Umwandlung von Ameisensäure zu CO_2 fördernd aus.

[0134] Wo die Oxidationsreaktion in einem Rührbehälter als Reaktor erfolgt, in dem der Katalysator im Reaktionsmedium aufgeschlämmt ist, wird der Katalysator vorzugsweise durch Filtration aus der Reaktionsmischung abgetrennt und für die weitere Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats und die oben erwähnten Nebenprodukte in den Reaktor zurückgeführt. Ein solches Rührbehälterreaktorsystem kann entweder chargenweise oder kontinuierlich betrieben werden. Alternativ kann ein Fest- oder Fließbettkatalysator verwendet werden. Bei einem kontinuierlichen Verfahren wird das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, der Formaldehyd und die Ameisensäure gemeinsam in einer kontinuierlichen Reaktionszone oxidiert, die mit einem wässrigen Reaktionsmedium, welches das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, kontinuierlich oder diskontinuierlich mit einer Reaktionsmischung beschickt wird und eine Reaktionsmischung, welche ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst, kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen wird und der Zusatzaktivator kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Reaktionszone eingespeist wird.

[0135] Es ist beobachtet worden, dass die Zugabe einer einzelnen Charge von Zusatzaktivator zum ersten Ansatz einer Reihe aufeinander folgender Chargenreaktorzyklen den Katalysators für die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure über eine Reihe von Reaktionszyklen ohne weitere Zugabe von Zusatzaktivator aus einer externen Quelle verstärkt. Es ist weiterhin beobachtet worden, dass der im rezyklierten Katalysator vorliegende Zusatzaktivator darauf offensichtlich durch Adsorption auf dem Edelmetall und/oder dem Kohlenstoffträger abgeschieden worden ist. Es kann nach mehrfachen Zyklen nur ein Bruchteil des Zusatzaktivators, welcher der ersten Charge der Reihe zugesetzt wurde, auf dem Katalysator wiedergefunden werden. Wird jedoch der Zusatzaktivator in den vorstehend beschriebenen Mengen in die erste Charge eingeführt, reicht der auf dem Katalysator verbleibende Bruchteil offensichtlich aus, die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure über die ganze Serie von Chargen hinweg zu bewerkstelligen, in denen der Katalysator aus einem früheren Ansatz im Wesentlichen die einzige Quelle für den Zusatzaktivator für die Ansätze der Reaktionszyklusserie ist. Es ist gefunden worden, dass eine Einmalzugabe des Zusatzaktivators im Massenverhältnis zum Katalysator von ungefähr 1:2500 wirksam ist, um die Nebenproduktoxidation in einer Reihe von 20 oder mehr, typischerweise 50 oder mehr, noch typischer 100 Chargenreaktionszyklen zu bewerkstelligen. Danach kann dem Reaktionsmedium wahlweise eine weitere diskrete Charge Zusatzaktivator zugegeben werden, um eine nachfolgende Charge zu einer ersten einer anderen Serie von Oxidationsreaktionschargenzyklen zu machen, in denen der rezyklierte Katalysator aus einem vorangehenden Ansatz einer solchen weiteren Serie zur im Wesentlichen einzigen Aktivatorquelle für die anschließenden Chargenreaktionszyklen der weiteren Serie von Chargenreaktionen wird.

[0136] Wird der Zusatzaktivator in ähnlicher Weise dem Reaktionsmedium in einem kontinuierlichen Rührbehälterreaktor zugesetzt, so ist die Zugabe des Zusatzaktivators in einer einzigen diskreten Menge wirksam, um die Effizienz des Katalysator zur Formaldehyd- und Ameisensäureoxidation während mehrfacher Umläufe eines kontinuierlichen Laufs zu verstärken. Es erfolgt keine weitere Zugabe von Zusatzaktivator bis zum Beginn eines zweiten Reaktionslaufs. Aus diesem Grunde besteht ein Reaktionslauf aus der Zeitspanne für die Oxi-

dation von Formaldehyd und Ameisensäure, beginnend mit dem Zeitpunkt der Zugabe irgendeiner diskreten Zugabe von Zusatzaktivator zur Reaktionszone bis zum Zeitpunkt der folgenden Zusatzaktivatorzugabe zur Reaktionszone, welche aus 50 oder mehr, typischerweise 100 oder mehr, Umläufen des Arbeitsvolumens des Reaktors bestehen kann.

[0137] Wie erwähnt, verbleibt nach mehrfachen Zyklen einer Serie von Chargenreaktionsläufen, oder nach mehrfachen Umläufen eines kontinuierlichen Reaktionslaufs nur ein Bruchteil des dem ersten Ansatz des Zyklus zugesetzten Zusatzaktivators auf dem Katalysator. Der Zusatzaktivator behält jedoch seine Wirksamkeit, um die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats, des Formaldehyds und der Ameisensäure zu verstärken, wenn das Substrat mit dem Oxidationsmittel in einer Reaktionszone in Berührung gebracht wird, welche das flüssige Reaktionsmedium umfasst, wenn das Massenverhältnis des Zusatzaktivators zum Katalysator in einer solchen Reaktionszone mindestens etwa 1:200.000, vorzugsweise mindestens etwa 1:70.000, weiter vorzugsweise mindestens etwa 1:30.000, am meisten vorzugsweise mindestens etwa 1:15.000 beträgt. Insofern als rezyklierter Katalysator die im Wesentlichen einzige Zusatzaktivatorquelle für den Reaktor sein kann, ist es weiter bevorzugt, dass der Zusatzaktivator im gleichen Massenverhältnis auf oder im rezyklierten Katalysator vorliegt, d. h. mindestens etwa 1.200.000, vorzugsweise mindestens etwa 1:70.000, weiter vorzugsweise mindestens etwa 1:30.000, am meisten vorzugsweise mindestens etwa 1:15.000 beträgt.

[0138] Der Zusatzaktivatorgehalt in der Reaktionszone kann auch als Massenverhältnis zur Edelmetallkomponente des Katalysators ausgedrückt werden. Zum Beispiel sollte für 5% Edelmetall auf einem Kohlenstoffkatalysator das Verhältnis von Zusatzaktivator zu Edelmetall mindestens etwa 1:10.000, weiter vorzugsweise 1:3500, weiter vorzugsweise 1:1800, am meisten vorzugsweise 1:700 betragen. Diese Bevorzugung des Edelmetallgehalts auf Kohlenstoffkatalysatoren gilt typischerweise für den Bereich von etwa 0,5 bis 20% Edelmetall. Wo jedoch der Edelmetallgehalt relativ hoch ist, z. B. näherungsweise 20%, kann der Zusatzaktivator bei relativ niedrigeren Massenverhältnissen gegenüber der Edelmetallkomponente, sogar bis herab zu 1:40.000, wirksam sein.

[0139] Wird ein Zusatzaktivator zu einer diskreten Charge zu Beginn einer Reihe von Chargenreaktionszyklen oder zu Beginn eines kontinuierlichen Reaktionslaufs zugegeben, wie vorstehend definiert, wird er im Massenverhältnis zur Edelmetallkomponente des Katalysators von mindestens etwa 1:750, vorzugsweise von mindestens etwa 1:250, weiter vorzugsweise von mindestens etwa 1:125, am meisten vorzugsweise von mindestens 1:50 zugegeben. Das bevorzugte Verhältnis von Zusatzaktivator zu Edelmetall kann, wie vorstehend angegeben, mit dem Edelmetallgehalt des Katalysators stark schwanken. Nähert sich der Edelmetallgehalt des Katalysators z. B. 20 Gew.-% an, kann der Zusatzaktivator folglich wirksam sein, wenn er in einem Massenverhältnis zum Edelmetall von 1:3000 oder höher, weiter vorzugsweise von mindestens etwa 1:1000, 1:500 oder 1:200 zugegeben wird.

[0140] Periodische Einzelzugaben des Zusatzaktivators können von Vorteil sein, weil Überschussmengen an Zusatzaktivator die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats verzögern können, während sie die Wirksamkeit des Katalysators für die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure maximieren. Wird der Zusatzaktivator nur periodisch zugegeben, können die auf dem Katalysator abgeschiedenen und in der Reaktionszone vorliegenden Zusatzaktivator-gehalte ziemlich rasch bis zu einer quasi-stationären Restmenge abnehmen, bei welcher der Zusatzaktivator wirksam bleibt, um die katalytische Aktivität für die Oxidation von Formaldehyd oder Ameisensäure zu erhöhen ohne die Geschwindigkeit oder den Grad der Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats beträchtlich zu verzögern. Demzufolge kann der optimale Gehalt an Zusatzaktivator innerhalb der Oxidationsreaktionszone für die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats und auf dem rezyklierten Katalysator für eine solche Reaktion geringer als 1:15.000 sein und zum Beispiel in einem Bereich von 1:65.000 bis 1:25.000 liegen.

[0141] Die Abscheidung des Zusatzaktivators auf der Oberfläche eines Edelmetalls auf einem Kohlenstoffkatalysator im Reaktionsmedium führt zur Bildung eines neuen Katalysatorkomplexes, welcher den Katalysator und den Aktivator umfasst. Die Katalysatorkomponente des Katalysatorkomplexes kann weiterhin einen Oberflächenaktivator umfassen, welcher ein vom Zusatzaktivator verschiedenes Metall umfasst, oder in manchen Fällen, das gleiche Metall umfasst. Es wird angenommen, dass der Zusatzaktivator durch Adsorption aus dem Reaktionsmedium abgeschieden wird und von der Katalysatoroberfläche in das Katalysatormedium desorbierbar bleibt. Während eine operative Fraktion des Zusatzaktivatorrests der Desorption widersteht, um auf dem Katalysator über mehrfache Reaktionszyklen haften zu bleiben (oder durch einen ausgedehnten Lauf eines kontinuierlichen Reaktionssystems), wie hierin vorstehend erläutert, ist der Zusatzaktivator typischerweise leichter desorbierbar als der Oberflächenaktivator, welcher beim Katalysatorherstellungsverfahren verwendet

wird.

[0142] Der Katalysator wird, wie vorstehend beschrieben, in erster Stufe durch Abscheiden von Edelmetall und wahlweise eines Oberflächenaktivators auf einem Kohlenstoffträger hergestellt, um eine Katalysatorvorstufe zu bilden und die Katalysatorvorstufe dann reduziert, um den Reaktionskatalysator zu erzeugen. Der neue Katalysatorkomplex wird durch anschließende Abscheidung eines Zusatzaktivators auf dem Oxidationskatalysator, typischerweise durch Adsorption auf der Kohlenstoff- oder Edelmetalloberfläche, gebildet. Der Zusatzaktivator wird vorteilhafterweise mit dem Oxidationskatalysator im Reaktionsmedium gemischt, so dass der Aktivator aus dem Reaktionsmedium auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden wird. Alternativ kann der Zusatzaktivator jedoch selbstverständlich mit dem Oxidationskatalysator in einem anderen flüssigen Medium vorgemischt werden, um den Katalysatorkomplex zu bilden, wonach der Katalysatorkomplex in das Reaktionsmedium zur Verwendung bei der Durchführung der Oxidationsreaktion eingeführt werden kann.

[0143] In Abhängigkeit von der gewünschten Wirkung kann selbstverständlich mehr als ein Zusatzaktivator verwendet werden. Zusätzlich kann jeder Zusatzaktivator aus mehr als einer Quelle stammen. Weiterhin kann der Kohlenstoff-getragene, edelmetallhaltige Katalysator schon eine Menge Metall auf seiner Oberfläche enthalten, welches das gleiche Metall ist wie das des Zusatzaktivators, wie in den Fällen, in denen (a) der Katalysator mit einem solchen Metall auf seiner Oberfläche hergestellt wird, um als Katalysatoroberflächenaktivator zu fungieren oder (b) der Katalysator ein gebrauchter Katalysator ist, welcher aus einer früheren Reaktionsmischung, in welcher das Metall vorlag (z. B. als Zusatzaktivator), wiedergewonnen worden ist.

[0144] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst der Kohlenstoff-getragene, edelmetallhaltige Katalysator auch selbst auf seiner Oberfläche einen oder mehrere Katalysatoroberflächenaktivatoren, wie vorstehend beschrieben. In den Fällen, in denen der Katalysator zur Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats verwendet wird und der Zusatzaktivator Wismut ist, ist besonders bevorzugt, das der Katalysator Zinn und/oder Eisen enthält (Die Anwesenheit von Zinn tendiert dazu die Oxidation des Formaldehyd-Nebenprodukts zu erhöhen und zusätzlich die Oxidation des Ameisensäure-Nebenprodukts zu erhöhen).

[0145] In vielen Fällen scheidet sich dann, wenn ein Zusatzaktivator (insbesondere Wismut) und ein Kohlenstoff-getragener, edelmetallhaltiger Katalysator kombiniert worden sind, wenigstens eine Teil des Zusatzaktivators auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers und/oder des Edelmetalls des Katalysators ab und wird folglich vom Katalysator zurückgehalten. Weil der Katalysator den Aktivator zurückhält, kann der Katalysator typischerweise für die Verwendung zur Katalyse der Oxidation nachfolgender Mengen des Oxidationssubstrats rezykliert werden (z. B. kann der Katalysator verwendet werden, um zusätzliche Chargen des Oxidationssubstrats zu oxidieren, oder er kann bei einem kontinuierlichen Oxidationsverfahren verwendet werden), während er immer noch die Vorteile des Zusatzaktivators beibehält. Und so wie die Wirkung des Zusatzkatalysators im Verlauf der Verwendung abnimmt, können Ersatzmengen frischen Zusatzaktivators periodisch mit dem Katalysator gemischt werden, um die Wirkungen aufzufrischen und/oder andere erwünschte Ergebnisse zu erzielen (z. B. das Ameisensäureniveau zu senken). Dort wo der Katalysator zum Beispiel bei mehrfachen Chargenreaktionen verwendet wird, kann eine solche periodische Auffrischung zum Beispiel erfolgen nachdem der Katalysator bei der Oxidation von mindestens etwa 20 Chargenreaktionen verwendet worden ist (weiter vorzugsweise nachdem er bei der Oxidation von mindestens etwa 30 Chargenreaktionen verwendet worden ist, und am meisten vorzugsweise nachdem er bei der Oxidation von mindestens etwa 100 Chargenreaktionen verwendet worden ist). Dort wo ein Katalysator periodisch mit frischem Zusatzaktivator aufgefrischt wird, kann das Mischen zur Auffrischung in der/den Oxidationsreaktionszone(n) oder getrennt davon erfolgen.

[0146] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Zusatzaktivator mit einem gebrauchten Katalysator gemischt (d. h. einem Katalysator, welcher bei einer oder mehreren vorangehenden Oxidationsreaktionen benützt worden war). Typischerweise nimmt die Aktivität und/oder die gewünschte Selektivität bei der Verwendung ab. Demzufolge tendiert zum Beispiel die Aktivität eines Kohlenstoff-getragenen, edelmetallhaltigen Katalysators für die Oxidation von Nebenprodukten (z. B. Formaldehyd und/oder Ameisensäure) der Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats dazu, bei der Verwendung des Katalysators abzunehmen, und verursacht dadurch, dass weniger Formaldehyd und/oder Ameisensäure abgebaut und folglich eine größere Menge N-Methyl-N-(Phosphonomethyl)glycin erzeugt wird. Diese Aktivität nimmt unter Umständen in der Tat bis zu einem Grad ab, bei dem eine nicht annehmbare Menge Formaldehyd und/oder Ameisensäure oxidiert wird, was folglich oft die Erzeugung einer nicht annehmbare Menge N-Methyl-N-(Phosphonomethyl)glycinverbindungen verursacht (d. h. die Selektivität des Katalysators für die Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycinverbindungen aus N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstraten nimmt auf ein nicht vertretbares Niveau ab). Wenn die Katalysatoraktivität für die Oxidation der Nebenprodukte einen solchen Punkt erreicht, ist der Katalysator traditionell für unbrauchbar gehalten worden, und ist folglich entweder durch

ein zeitaufwendiges und manchmal teueres Verfahren rezykliert (d. h. reaktiviert) oder als Ganzes verworfen worden. In Übereinstimmung mit dieser Erfindung ist gefunden worden, dass ein solcher Katalysator durch Mischen des Katalysators mit einem Zusatzaktivator, insbesondere Wismut oder Tellur, aufgefrischt werden kann (d. h. die Selektivität des Katalysators für die Herstellung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts kann bis auf ein annehmbares Niveau angehoben werden). Der Zusatzaktivator kann mit anderen Worten verwendet werden, um die Katalysatorleistung zu modifizieren und die Lebensdauer des Katalysators zu verlängern.

[0147] Es ist beobachtet worden, dass ein Zusatzaktivator (insbesondere Wismut) einen leichten Abfall der Oxidationsgeschwindigkeit eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats verursachen kann. In einem solchen Fall kann die Oxidationsgeschwindigkeit typischerweise zumindest teilweise erhöht werden, indem die in die Reaktionsmischung eingespeiste Sauerstoffmenge erhöht wird und während eines längeren Zeitraums während der Reaktion eine relativ hohe Sauerstoffströmungsrate aufrechterhalten und/oder der Druck erhöht wird. Wird jedoch die Sauerstoffströmung erhöht, wird sie vorzugsweise nicht bis zu einem Grad erhöht der dazu führt, dass die Katalysatoroberfläche in schädlicher Weise überoxidiert wird. Die erhöhte Sauerstoffeinspeiserate wird folglich vorzugsweise auf einem solchen Niveau gehalten, dass mindestens etwa 40% (weiter vorzugsweise mindestens etwa 60%, sogar weiter vorzugsweise mindestens 80% und am meisten vorzugsweise mindestens etwa 90%) des eingespeisten Sauerstoffs verbraucht wird.

Bevorzugte Oxidationsreaktorsysteme

[0148] Die Oxidationsreaktionszone(n) kann/können eine breite Reihe von Reaktorkonfigurationen umfassen, einschließend jene mit Rückvermischungseigenschaften, sowohl in der flüssigen Phase als auch wahlweise in der Gasphase, und jene, welche Pfropfströmungseigenschaften aufweisen. Geeignete Reaktorkonfigurationen mit Rückvermischungseigenschaften schließen zum Beispiel Rührbehälterreaktoren, Ausstoßdüsenkreislaufreaktoren (auch als Venturi-Kreislaufreaktoren bekannt) und Wirbelbettreaktoren. Geeignete Reaktorkonfigurationen mit Pfropfströmungseigenschaften schließen jene, welche ein gepacktes oder festes Katalysatorbett (z. B. Rieselbettreaktoren und gepackte Blasensäulenreaktoren) und Blasenaufschlämmungssäulenreaktoren aufweisen. Wirbelbettreaktoren können ebenfalls in einer solchen Weise betrieben werden, dass sie Pfropfströmungseigenschaften aufweisen.

[0149] In einem breiten Sinn kann die Oxidationsreaktion in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung in einem weiten Temperaturbereich und bei Drücken praktiziert werden, die von unteratmosphärisch bis überatmosphärisch reichen. Die Verwendung milder Bedingungen (z. B. Raumtemperatur und Atmosphärendruck) hat insofern wirtschaftliche Vorteile, als im Reaktorsystem eine kostengünstigere Ausrüstung verwendet werden kann. Der Betrieb bei höheren Temperaturen und überatmosphärischen Drücken, tendiert jedoch dazu den Stoffübergang zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase (z. B. der Sauerstoffquelle) zu verbessern, die Reaktionsgeschwindigkeit der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidation zu steigern und die Löslichkeit des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts zu erhöhen, und dadurch die zur Trennung durch Ausfällung und zur Isolierung des Produkts erforderliche Wassermenge zu verringern. Entsprechend kann die Verwendung aggressiverer Oxidationsbedingungen die Anlagengesamtkosten tatsächlich verringern und die Betriebskosten pro erzeugte Einheit N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt reduzieren. Die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidation erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 20°C bis etwa 180°C, weiter vorzugsweise bei etwa 50°C bis etwa 140°C, noch weiter vorzugsweise bei etwa 80°C bis etwa 110°C und sogar noch weiter vorzugsweise bei etwa 95°C bis etwa 105°C. Bei Temperaturen größer als etwa 180°C neigt das Einspeisematerial dazu sich langsam zu zersetzen. Darüber hinaus tendiert die Selektivität im Hinblick auf das gewünschte N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt dazu sich zu verschlechtern, sobald die Oxidationsreaktionstemperatur stark über etwa 90°C ansteigt. Zum Beispiel neigt die Erzeugung des unerwünschten Nebenprodukts N-Methyl-N-(Phosphonomethyl)glycin (NMG) bei über 90°C dazu, bei jeder Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10°C näherungsweise um das 2- bis 4fache zuzunehmen. Niedrige Temperaturen (d. h. Temperaturen von weniger als etwa 95°C) neigen dazu weniger vorteilhaft zu sein, weil die Löslichkeit mancher N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrate und N-(Phosphonomethyl)glycinprodukte bei solchen Temperaturen verringert ist. Der in der/den Oxidationsreaktionszone(n) aufrechterhaltene Gesamtdruck hängt im Allgemeinen von der verwendeten Temperatur und der Reaktorkonfiguration ab. Der Gesamtdruck in jeder Oxidationsreaktionszone ist vorzugsweise gleich dem Atmosphärendruck und reicht aus, um das flüssige Reaktionsmedium in der Oxidationszone am Sieden zu hindern. Bevorzugte Oxidationsreaktionsbedingungen für spezielle Reaktorsysteme werden nachstehend ausführlicher erörtert.

[0150] Bei einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in einer oder mehreren kontinuierlichen Oxidationsreaktionszonen, worin das Substrat kontinuierlich zum N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt oxidiert wird. Die kontinuierliche Oxidation bietet die Möglich-

keit zu größerem Verfahrensdurchsatz und geringeren Herstellungskosten. Weil die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats exotherm verläuft, ist darüber hinaus nach Inbetriebnahme eines kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystems typischerweise keine Wärmezufuhr zu dem in die Oxidationszone eingeführten wässrigen Einspeisestrom nötig, um die gewünschte Oxidationsreaktionstemperatur aufrechtzuerhalten.

[0151] Es können geeigneterweise verschiedene Reaktorkonfigurationen eingesetzt werden, um die kontinuierliche(n) Oxidationsreaktionszone(n) bereitzustellen. In Übereinstimmung mit einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die kontinuierliche Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in einer oder mehreren Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung (d. h. Rückvermischung in wenigstens der flüssigen Phase) unter Verwendung eines heterogenen teilchenförmigen Katalysators, vorzugsweise des vorstehend beschriebenen Katalysator mit tiefenreduziertem Edelmetall auf teilchenförmigem Kohlenstoff, der in Berührung mit dem flüssigen Reaktionsmedium suspendiert ist. Die Praktizierung der vorliegenden Erfindung ist jedoch selbstverständlich weder auf die Verwendung eines solchen tiefenreduzierten Katalysators noch auf einen teilchenförmigen Katalysator beschränkt. Darüber hinaus kann der im Reaktorsystem der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysator selbstverständlich eine Mischung unterschiedlicher Katalysatoren umfassen und/oder der Katalysator kann im Reaktorsystem von einer Oxidationsreaktionszone zur nächsten variieren.

[0152] Fig. 2 zeigt ein Beispiel eines Reaktorsystems, welches verwendet werden kann, die kontinuierlichen Oxidationsprozesse der vorliegenden Erfindung durchzuführen. Das in Fig. 2 dargestellte System umfasst einen kontinuierlichen Rührbehälterreaktor **3**, welcher für das mechanische Rühren des darin enthaltenen flüssigen Reaktionsmediums, typischerweise mit einem Flügelrührer, sorgt. Rührbehälterreaktoren, welche für das Rückvermischen der flüssigen Phase in de Reaktionszone geeignet sind, weisen eine relativ einfache Auslegung auf und ihr Betrieb kann auf die gewünschte Prozesskapazität gesteigert werden. Es können verschiedene Rührflügelausführungen eingesetzt werden, einschließend Systeme mit mehreren Blätter an einer gemeinsamer Welle. Der Reaktorbehälter kann innere Wellenbrecher und/oder Leitrohre einschließen, um die Mischungseigenschaften zu modifizieren und die Wirbelbildung des flüssigen Reaktionsmediums zu verhindern, was dem Fachmann wohlbekannt ist.

[0153] Obwohl das in Fig. 2 dargestellte Reaktorsystem einen einzelnen kontinuierlichen Rührbehälterreaktor umfasst, ist in vielen Fällen ein Reaktorsystem bevorzugt, welches zwei oder mehr Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung in Reihe umfasst, wie nachstehend ausführlicher beschrieben. Die Oxidationsreaktionszone(n) mit Rückvermischung können in geeigneter Weise mit anderen Reaktorkonfigurationen als kontinuierliche Rührbehälterreaktoren vorgesehen werden (z. B. Ausstoßdüsenkreislaufreaktoren und Wirbelbettreaktoren). Darüber hinaus können in einem Reaktorsystem, welches mehrfache Oxidationsreaktionszonen umfasst, unterschiedliche Reaktorkonfigurationen kombiniert werden. Zum Beispiel kann/können ein oder mehrere Reaktor(en) mit Rückvermischungseigenschaften mit einer Reaktorkonfiguration mit Pfropfströmungseigenschaften, wie einem Katalysatorfestbettreaktor, kombiniert werden.

[0154] Ein wässriger Einspeisestrom **1**, der das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, wird zusammen mit einer Sauerstoffquelle kontinuierlich oder diskontinuierlich in ein im Rührbehälterreaktor **3** befindliches flüssige Reaktionsmedium eingespeist. Der heterogene teilchenförmige Katalysator, welcher dazu verwendet wird, die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats im wässrigen Ansatz zu katalysieren, liegt in der Oxidationsreaktionszone in Berührung mit dem flüssigen Reaktionsmedium ebenfalls vor. CO_2-haltiger Dampf, der sich mit Fortschreiten der Oxidationsreaktion entwickelt, wird aus dem Kopfraum über der Reaktionsmischung im Rührbehälterreaktor **3** abgelüftet. Ein Reaktionsmischungsablauf **7**, welcher das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und den heterogenen teilchenförmigen Katalysator enthält, wird kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Rührbehälterreaktor **3** abgezogen und zu einem Katalysatorfilter **9** weitergeleitet, in dem im Wesentlichen der gesamte Katalysator aus der Reaktionsmischung abgetrennt wird unter Bildung von: (1) eines Katalysatorrücklaufstroms **11**, welcher im Wesentlichen den gesamten Katalysator und Restmengen des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts umfasst, und (2) eines Filtrats **13**, welches den Hauptanteil des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts enthält. Der Katalysatorrücklaufstrom **11** wird wieder in den Rührbehälterreaktor **3** eingespeist, während das Filtrat **13** weitergeleitet wird, um das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu konzentrieren und zu reinigen.

[0155] Die Temperatur innerhalb der Oxidationsreaktionszone wird im Hinblick auf die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts vorzugsweise ausreichend hoch gehalten, dermaßen, dass im Wesentlichen das gesamte, aus dem Rührbehälterreaktor **3** über den Reaktionsmischungsauslass **7** abgezogene N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt gelöst ist. Ist demzufolge zum Beispiel das N-(Phosphonomethyl)glycin-

produkt die freie Säure des N-(Phosphonomethyl)glycins, welche in einer Konzentration von etwa 7 bis etwa 15 Gew.-% vorliegt, wird eine Temperatur des aus dem Rührreaktor **3** abgezogenen Reaktionsmischungsablauf von etwa 80°C bis etwa 180°C, weiter vorzugsweise von etwa 90°C bis etwa 150°C, weiter vorzugsweise von etwa 90°C bis etwa 135°C, sogar weiter vorzugsweise von etwa 95°C bis etwa 125°C und noch weiter von etwa 95°C bis etwa 105°C aufrechterhalten. Die Ausfällung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts im Reaktionsmischungsablauf **7** kann jedoch selbstverständlich toleriert werden und dennoch zufrieden stellende Ergebnisse erhalten werden. Das ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt kann mit dem teilchenförmigen Katalysator vom Rest des Reaktionsmischungsablaufs **7** abgetrennt (z. B. gemeinsam filtriert) werden.

[0156] Beim Anfahren kann die Reaktionsmischung in der Oxidationsreaktionszone **3** und/oder der wässrige Einspeisestrom **1** aufgeheizt werden, um die gewünschte Temperatur für die Oxidationsreaktion zu erhalten. Wenn Wärme zugeführt werden muss, kann die gesamte oder wenigstens ein Teil der Wärmeenergie durch das Pumpen der verschiedenen Einspeiseströme in den Rührbehälterreaktor **3** und durch das übrige Reaktorsystem in einer Weise bereitgestellt werden, dass ein separater herkömmlicher Zulaufvorerhitzer nicht erforderlich sein muss. Weil die Oxidationsreaktion exotherm ist, wird es normalerweise nötig sein Wärmeenergie aus der Reaktionsmischung abzuführen sobald die Oxidationsreaktion beginnt, beträchtliche Wärmemengen zu entwickeln, um innerhalb der Reaktionszone die gewünschte Temperatur aufrechtzuerhalten. Überschüssige Reaktionswärme kann, wie in Fig. 2 dargestellt, der Reaktionsmischung im Rührbehälterreaktor **3** entzogen werden, indem die Reaktionsmischung durch einen externen Wärmeübergangskreislauf **15** geleitet wird, welcher einen Wärmetauscher **16** enthält, in dem die Wärme indirekt von der Reaktionsmischung auf ein Kühlmedium (z. B. Kühlwasser) übertragen wird. Die Reaktionstemperatur wird zum Beispiel durch Regelung der Kühlwasserzufuhr zum Wärmetauscher **16** als Reaktion des Signals von einem Temperaturregler geregelt. Reaktionswärme kann aus der Oxidationsreaktionszone ebenso mittels anderer herkömmlicher Mittel abgeführt werden, wie in die Reaktionsmischung eingetauchte Kühlschlangen oder einen Reaktorbehältermantel, durch den ein Kühlmedium im Kreislauf geführt wird.

[0157] Der Gesamtdruck im Rührbehälterreaktor **3** beträgt im Allgemeinen etwa 0 bis etwa 3.500 kPa (500 psig) und wird vorzugsweise ausreichend hoch gehalten, um das flüssige Reaktionsmedium darin am Sieden zu hindern. Der Gesamtdruck im Rührbehälterreaktor **3** beträgt etwa 207 kPa (30 psig) bis etwa 3.500 kPa (500 psig). Wird die Oxidationsreaktionszone im besonders bevorzugten Temperaturbereichs von etwa 95°C bis etwa 105°C betrieben, beträgt der im Rührreaktor **3** aufrechterhaltene Druck etwa 207 kPa (30 psig) bis etwa 896 kPa (130 psig) und weiter vorzugsweise etwa 612 kPa (90 psig) bis etwa 758 kPa (110 psig).

[0158] Im wässrigen Einspeisestrom **1** kann eine breite Vielfalt von N-(Phosphonomethyl)diessigsäuresubstraten verwendet werden. Der wässrige Einspeisestrom **1** schließt den Katalyatorrücklaufstrom **11** und irgendwelche anderen Rezirkulationsströme von anderen Verfahrensteilen ein, die in den Rührbehälterreaktor **3** eingeführt werden. In Aufschlämmungsreaktoren, wie den in Fig. 2 dargestellten Rührbehälterreaktor **3**, wird die Substratkonzentration im wässrigen Einspeisestrom **1** vorzugsweise im Hinblick auf die Temperatur des Reaktionsmischungsablaufs **7** so gewählt, dass im Wesentlichen das gesamte erwünschte N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt gelöst wird. Wie vorstehend erwähnt, können Substratkonzentrationen, welche N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt in Konzentrationen enthalten, welche die Löslichkeitsgrenze des Produkts überschreiten ebenfalls eingesetzt werden, sind jedoch im Allgemeinen weniger bevorzugt. Verglichen mit vielen anderen herkömmlich praktizierten kommerziellen Verfahren erlaubt diese Erfindung die Verwendung von höheren Temperaturen und N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratkonzentrationen zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin bei gleichzeitiger Beschränkung der Bildung von Nebenprodukten auf ein Mindestmaß. Bei herkömmlich praktizierten kommerziellen Verfahren unter ausschließlicher Verwendung von Kohlenstoffkatalysatoren, ist es oft wirtschaftlich vorzuziehen gewesen, diese bei niedrigen Substratkonzentrationen und Temperaturen zu betreiben, um die Bildung von N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin als Nebenprodukt zu minimieren. Mit jenen Verfahren und Katalysatoren werden typischerweise Temperaturen von etwa 60°C bis 90°C verwendet, um kostengünstige Ausbeuten zu erzielen und die Erzeugung von Abfall zu minimieren. Bei solchen Temperaturen beträgt die maximale N-(Phosphonomethyl)glycinlöslichkeit typischerweise weniger als 6,5% ([Masse von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat ÷ Reaktionsgesamtmasse] × 100%). Mit dem bevorzugten Oxidationskatalysator und Reaktionsverfahren dieser Erfindung wird jedoch der Edelmetallverlust aus dem Katalysator und die Katalysatordeaktivierung auf ein Mindestmaß beschränkt, wobei der Formaldehyd effektiver oxidiert wird, was Reaktionstemperaturen von 180°C (oder höher) erlaubt. Die Verwendung hoher Oxidationsreaktionstemperaturen und Rektoreinspeisekonzentrationen erlaubt die Erhöhung des Reaktordurchsatzes, reduziert die pro Pfund (lbs) hergestelltes N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu entfernende Wassermenge und reduziert die Herstellungskosten von N-(Phosphonomethyl)glycin. Diese Erfindung sieht demzufolge wirtschaftliche Vorteile gegenüber vielen herkömmlich praktizierten Verfahren vor.

[0159] Die bevorzugte Obergrenze für das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat hängt vom speziell eingesetzten Substrat ab. Im Fall eines Salzes der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (z. B Kaliumsalz) können zum Beispiel Konzentrationen bis zu 70 Gew.-% eingesetzt werden. Typischerweise ist jedoch eine N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratkonzentration von bis zu etwa 50 Gew.-% bevorzugt (insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von etwa 20 bis etwa 180°C). Weiter vorzugsweise wird eine N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratkonzentration bis zu etwa 25 Gew.-% verwendet (insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von etwa 60 bis etwa 150°C). Weiter vorzugsweise wird sogar eine N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratkonzentration von etwa 3 bis etwa 20 Gew.-% verwendet (insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von etwa 100 bis etwa 130°C). Bei den bevorzugten Reaktionstemperaturen von etwa 95 bis etwa 105°C beträgt die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratkonzentration vorzugsweise etwa 7 bis etwa 15 Gew.-%, weiter vorzugsweise etwa 7 bis etwa 12 Gew.-% und sogar weiter vorzugsweise etwa 9 bis etwa 10 Gew.-%.

[0160] In manchen Fällen enthält die Quelle des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats, des in das Verfahren eingespeisten wässrigen Einspeisestroms **1** Chloridionen (Cl^-), welche aus der Synthese des Substrats eingeschleppt wurden. Umfasst der Katalysator ein Kohlenstoff-getragenes Edelmetall, neigen Chloridionen dazu mit dem Katalysator in Wechselwirkung zu treten, um das Auslaugen des Edelmetalls zu erhöhen und inhibieren die Oxidation der Ameisensäure als Nebenprodukt. Darüber hinaus können Chloridionengehalte dazu neigen, sich in Reaktorsystemen anzusammeln, in denen Strömen (z. B. aus den das Produkt konzentrierenden und/oder reinigenden Schritten des Verfahrens) rezykliert werden und in die Oxidationsreaktionszone(n), eingeführt werden, wie nachstehend beschrieben. Die Chloridionenkonzentration in der flüssigen Phase des Reaktionsmediums, welche innerhalb der Reaktionszone(n) in Berührung mit dem Katalysator steht, wird bei nicht mehr als 500 ppm des Gewichts, weiter vorzugsweise bei nicht mehr als etwa 300 ppm des Gewichts und sogar bei nicht mehr als 100 ppm des Gewichts gehalten. Die Kontrolle der Chloridgehalte in der/den Oxidationsreaktionszone(n) erfolgt vorteilhafterweise durch Verwendung einer N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratquelle mit einem relativ niedrigen Chloridgehalt, um den wässrigen Einspeisestrom **1** zu bilden. Die Chloridionenkonzentration in der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratquelle, welche über den wässrigen Einsspeisestrom in das Verfahren eingespeist wird, beträgt auf Trockenbasis vorzugsweise weniger als etwa 5000 ppm pro Gewicht, weiter vorzugsweise weniger als etwa 3000 ppm pro Gewicht, sogar weiter vorzugsweise weniger als etwa 2000 ppm pro Gewicht und insbesondere weniger als etwa 1000 ppm pro Gewicht. Eine N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratquelle, welche solchen Anforderungen genügt, kann zum Beispiel nach dem in den US-Patentnummern 4,724,103 und 4,775,498 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Es kann zusätzlich von Vorteil sein, ein tiefenreduziertes Edelmetall (z. B. Platin) auf einem Kohlenstoffträger zu verwenden, welcher, wie vorstehend beschrieben, mit einem Rutheniumzusatz modifiziert ist, um die Reaktionen in einem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem zu katalysieren. Solche mit Ruthenium modifizierten Katalysatoren können für eine erhöhte Widerstandsfähigkeit bei Chloridangriff und Edelmetallauslaugung sorgen, und können besonders zur Verwendung in einem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem geeignet sein, in dem die Chloridgehalte in der/den Oxidationszone(n) aufgrund verschiedener Rezirkulationsströme erhöht sind.

[0161] Die Sauerstoffquelle kann in die Reaktionsmischung innerhalb des Rührreaktors **3** in irgendeiner herkömmlichen Weise eingeführt werden, welche die gelöste Sauerstoffkonzentration in der Reaktionsmischung auf dem gewünschten Niveau hält. Die Sauerstoffquelle ist vorzugsweise ein O_2-haltiges Gas wie Luft, reines O_2 oder mit einem oder mehreren nicht-oxidierenden Gasen (z. B. He, Ar und N_2) verdünntes O_2. Die Sauerstoffquelle ist weiter vorzugsweise ein O_2-haltiges Gas, welches mindestens etwa 95 Mol.-% O_2, typischerweise ungefähr 98 Mol.-% O_2 umfasst. Das O_2-haltige Gas wird in einer Weise in die Reaktionsmischung eingeführt, welche für einen innigen Kontakt des Gases mit der Reaktionsmischung sorgt. Das O_2-haltige Gas kann zum Beispiel durch eine Begasungsleitung oder eine ähnliche Verteilervorrichtung eingeführt werden, welche auf dem Boden des Rührreaktorbehälters **3** unterhalb des Rührflügels angeordnet ist, so das die durch den rotierenden Rührflügel hervorgerufene Turbulenz das O_2-haltige Gas innige mischt und verteilt, während es durch das flüssige Reaktionsmedium aufsteigt. Die Verteilung des O_2-haltigen Gases innerhalb der Reaktionsmischung kann des Weiteren verstärkt werden, wenn man das Gas durch eine Verteilereinrichtungen leitet, wie eine poröse Fritte oder durch andere auf dem Fachgebiet wohlbekannte Mittel. Alternativ kann das O_2-haltige Gas in den Kopfraum über der Reaktionsmischung in den Rührreaktor **3** eingeführt werden.

[0162] Ist die Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Reaktionsmischung zu groß, neigt die Katalysatoroberfläche dazu in schädlicher Weise oxidiert zu werden, (was wiederum dazu führt, dass mehr N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin erzeugt wird). Um dieses Problem zu vermeiden ist es allgemein bevorzugt, eine solche Sauerstoffeinspeisrate zu verwenden, dass mindestens etwa 40%, weiter vorzugsweise mindestens etwa 60%, sogar weiter vorzugsweise mindestens 80% und noch weiter vorzugsweise mindestens etwa

90% des Sauerstoffs genutzt werden. Der prozentuale Sauerstoffverbrauch entspricht, wie hierin verwendet: (der Sauerstoffgesamtverbrauchsrate ÷ Sauerstoffeinspeiserate) × 100%. Der Ausdruck Sauerstoffgesamtverbrauchsrate bedeutet die Summe von: (1) der Sauerstoffverbrauchsrate (R_i) der Oxidationsreaktion des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zur Bildung von N-(Phosphonomethyl)glycin und Formaldehyd, (ii) die Sauerstoffverbrauchsrate (R_{ii}) der Oxidationsreaktion von Formaldehyd zur Bildung von Ameisensäure und (iii) die Sauerstoffverbrauchsrate (R_{iii}) der Oxidationsreaktion von Ameisensäure zur Bildung von Kohlendioxid und Wasser.

[0163] Der Sauerstoffpartialdruck kann in unterschiedlichen Bereichen der Oxidationsreaktionszone(n) schwanken. Der Sauerstoffpartialdruck beträgt in einem Rührbehälterreaktor im Kopfraum über der flüssigen Reaktionsmischung vorzugsweise etwa 690 Pa (0,1 psi) bis etwa 241 kPa (35 psi), weiter vorzugsweise etwa 6,9 kPa (1 psia) bis etwa 69,0 kPa (10 psia).

[0164] Erfolgt die Oxidationsreaktion in einem einzigen kontinuierlichen Rührreaktorsystem kann die Verweilzeit im Reaktor **3** in Abhängigkeit vom spezifischen Katalysator und den verwendeten Oxidationsreaktionsbedingungen weit schwanken. Die Verweilzeit beträgt typischerweise etwa 3 bis etwa 120 Minuten, weiter vorzugsweise etwa 5 bis etwa 90 Minuten, noch weiter vorzugsweise etwa 5 bis etwa 60 Minuten und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 15 bis etwa 60 Minuten. Die Verweilzeit ist als Verhältnis der Strömungsrate des Filtrats **13** zum Arbeitsvolumen des Rührbehälterreaktors definiert.

[0165] Der in einem kontinuierlichen Oxidationsreaktionssystem verwendete teilchenförmige Katalysator kann einen Träger in Form eines Pulvers umfassen, welches eine, wie vorher beschriebene, Teilchengrößenverteilung aufweist. Die durchschnittliche Teilchengröße des teilchenförmigen Katalysators beträgt etwa 15 bis etwa 40 µm, weiter vorzugsweise etwa 25 µm. Die Konzentration des teilchenförmigen Katalysators in der Reaktionsmischung innerhalb des Rührbehälterreaktors **3** beträgt vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% ([Masse des Katalysators ÷ Reaktionsgesamtmasse] × 100%). Die Katalysatorkonzentration beträgt weiter vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-%, sogar weiter vorzugsweise etwa 1 bis etwa 3 Gew.-% und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 2 Gew.-%. Konzentrationen größer als etwa 10 Gew.-% sind schwierig vom N-(Phosphonomethyl)-glycinprodukt abzutrennen. Andererseits liefern Konzentrationen von weniger als 0,1 Gew.-% unannehmbar niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten.

[0166] Der Katalysatorfilter **9**, welcher zur Abtrennung des teilchenförmigen Katalysators aus der Reaktionsmischung **7** verwendet wird, welche aus dem Rührbehälterreaktor **3** abgezogenen wird, besteht vorzugsweise aus einem an die kontinuierliche Trennung des Katalysators aus der Reaktionsmischung angepasstem Filter. Das heißt, dass der Katalysatorfilter **9** in der Lage ist, einen kontinuierlichen Strom der Reaktionsmischung **7** aufzunehmen, und kontinuierlich das Filtrat **13** und den Katalysatorrücklaufstrom **11** zu bilden, ohne dass die Strömung der in den Filter eingeführten Reaktionsmischung unterbrochen werden muss. In Übereinstimmung mit einer speziell bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysatorfilter **9** ein Kreuzstromfilter oder ein kontinuierlicher Rückspülfilter. Bei der Durchführung des in Fig. 2 dargestellten kontinuierlichen Oxidationsverfahren ist ein Rückspülfilter im Allgemeinen gegenüber einem Kreuzstromfilter bevorzugt, weil die derzeit im Handel verfügbaren Rückspülfilter einen Katalysatorrücklaufstrom **11** bilden können, welcher eine große Katalysatorkonzentration enthält, oft mindestens eine um das 5Fache größere Katalysatorkonzentration als die derzeit im Handel erhältlichen Kreuzstromfilter.

[0167] Fig. 2A ist ein schematisches Fließbild eines kontinuierlichen Reaktorsystems, ähnlich dem in Fig. 2 dargestellten, welches besonders an die Verwendung eines kontinuierlichen Rückspülfilters als Katalysatorfilter **9** angepasst ist. Ist der Gesamtbetriebsdruck in der/den Oxidationsreaktionszone(n), wie bevorzugt, viel höher als der Atmosphärendruck, nimmt der Druck über dem aus dem Rührbehälterreaktor **3** abgezogenen Reaktionsmischungsablauf **7** in Verbindung mit dem Konzentrieren und Reinigen des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts typischerweise ab. Mindestens ein Teil dieser Druckverminderung kann in einem Entspannungsbehälter **17** stromaufwärts des Katalysatorfilters **9** erfolgen. Der Entspannungsbehälter **17** erniedrigt den Druck auf der Reaktionsmischung **7** bis zu einem gewissen Grad, veranlasst das gelöste CO_2 aus der Mischung ausgetrieben und als Dampf aus dem Entspannungsbehälter abgelüftet zu werden. Der Entspannungsbehälter **17** vermindert den Druck, bei dem der kontinuierliche Rückspülkatalysatorfilter **9** betrieben werden muss und reduziert damit die Kapitalkosten und die Komplexität des Filtersystems. In den Entspannungsbehälter **17** kann eine Sauerstoffquelle (z. B. ein O_2-haltiges Gas) eingespeist (z. B. verdüst) werden, um sowohl das im Rührbehälterreaktor **3** nicht oxidierte N-(Phosphonometyl)iminodiessigsäuresubstrat weiter zu oxidieren als auch die in der Reaktionsmischung als Nebenprodukte vorliegenden Formaldehyd und Ameisensäure weiter zu oxidieren. Auf diese Weise kann der Entspannungsbehälter **17** als eine mit dem Rührbehälterreaktor **3** in Reihe abgeordnete zusätzliche Oxidationsreaktionszone wirksam werden.

[0168] Das kontinuierliche Rückspülfiltersystem umfasst ein Filterelement und wird vorzugsweise adiabatisch betrieben, kann jedoch auch mit einer Heiz- oder Kühlvorrichtung ausgerüstet sein. Die zum Rückspülen des Filterelements und zur Entfernung des abgetrennten Katalysators verwendete Flüssigkeit ist ein Teil des Filtrats **13**. Das Filtrat **13** wird weitergeleitet, um das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu konzentrieren und zu reinigen, während der Katalysatorrücklaufstrom **11** kontinuierlich aus dem Katalysatorfilter **9** abgezogen und in einen fakultativen Katalysatorvorratsbehälter **5** (auch als Katalysatorrücklaufbehälter oder Katalysatoraufschlämmungsbehälter bezeichnet) übergeführt wird, bevor der Katalysator in den Rührbehälterreaktor **3** zurückgeführt wird.

[0169] Obwohl der Katalysatorfilter **9** in dem in Fig. 2 und Fig. 2A dargestellten Oxidationsreaktorsystem vorzugsweise ein kontinuierliches Rückspülfilter ist, sind in manchen Fällen kontinuierliche Kreuzstromfilter selbstverständlich stärker bevorzugt. Das in Fig. 2B abgebildete System ist dem in Fig. 2 und Fig. 2A abgebildeten ähnlich, außer dass der Katalysatorfilter **9** innerhalb des externen Wärmeübertragungskreislaufs **15** angeordnet ist und nicht in einen getrennten Katalysatorrücklaufkreislauf. Bei einer solchen Ausführungsform ist der Katalysatorfilter **9** vorzugsweise ein kontinuierlicher Kreuzstromfilter. In Verbindung mit einem Kreuzstromfilter wird vor dem Filter typischerweise kein Entspannungsbehälter eingesetzt. Weiterhin wird wegen des relativ großen Volumens des aus dem kontinuierlichen Kreuzstromfilter austretenden Katalysatorrücklaufstroms **11** typischerweise auf einen Katalysatorvorratsbehälter gleichfalls verzichtet.

[0170] Abgesehen von Kreuzstrom- und Rückspülfiltern kann ein bei einem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem verwendeter Katalysatorfilter **9** alternativ ein Vakuumfilter sein oder er kann einen Satz von Scheibenfiltern umfassen, welche dazu verwendet werden, einen kontinuierlichen Strom des Reaktionsmischungsablaufs **7** in gestaffelten Filtrationszyklen zu behandeln. Als weitere Alternative kann der Rührbehälterreaktor **3** einen internen Katalysatorfilter (z. B. eine poröse Fritte) einschließen, die den teilchenförmigen Katalysator zurückhält, damit er nicht mit dem Reaktionsmischungsablauf **7** abgezogen wird, so dass der Katalysator im Wesentlichen in der Oxidationsreaktionszone zurückgehalten wird und der Reaktionsmischungsablauf im Wesentlichen frei von teilchenförmigem Katalysator ist. Darüber hinaus können anstelle (oder zusätzlich zum) Katalysatorfilter **9** selbstverständlich andere Methoden der Katalysatortrennung verwendet werden. Der Katalysator könnte zum Beispiel aus dem Oxidationsreaktionsmischungsablauf mithilfe einer Zentrifuge abgetrennt werden.

[0171] Nachdem der Katalysator bei der Verwendung deaktiviert wird, kann er mindestens teilweise entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich reaktiviert werden. Das Reaktivieren kann das Reduzieren der Oberfläche umfassen, nachdem der Katalysator stark oxidiert worden ist. In einem solchen Fall kann die Oberfläche zum Beispiel gewaschen werden, um die organischen Bestandteile zu entfernen und dann unter Verwendung der vorstehend beschriebnen Reduktionsbehandlungen reduziert werden. Eine solche reduzierende Behandlung kann zum Beispiel die kontinuierliche oder diskontinuierliche Einführung eines Reduktionsmittels in das Reaktorsystem umfassen. Das Reduktionsmittel kann zum Beispiel Formaldehyd und/oder Ameisensäure umfassen und kann vorteilhafterweise oft aus den verschiedenen, hierin beschriebenen, Rücklaufströmen erhalten werden. Die Reaktivierung kann zum Beispiel auch durch Einführung eines Zusatzaktivators, insbesondere von Wismutoxid, in das Reaktorsystem erreicht werden, wie vorstehend beschrieben. In Übereinstimmung mit einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Zusatzaktivator (z. B. Bi_2O_3) kontinuierlich oder diskontinuierlich derart in das kontinuierliche Reaktorsystem eingeführt, dass die Ameisensäurekonzentration in dem aus der letzten Oxidationsreaktionszone abgezogenen Reaktionsmischungsablauf bei weniger als etwa 6000 ppm, weiter vorzugsweise bei weniger als etwa 1000 ppm bis etwa 3000 ppm gehalten wird. In Übereinstimmung mit einer besonders bevorzugt Art der Anwendung der vorliegenden Erfindung wird die Ameisensäurekonzentration in dem aus der letzten Oxidationsreaktionszone abgezogenen Reaktionsmischungsablauf überwacht. Sobald die gemessene Konzentration etwa 6000 ppm, weiter vorzugsweise etwa 3000 ppm, sogar weiter vorzugsweise etwa 2000 ppm überschreitet, wird mit der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Einführung eines Zusatzaktivators in das Reaktorsystem begonnen und diese aufrechterhalten, bis die Ameisensäurekonzentration in dem aus der letzten Oxidationsreaktionszone abgezogenen Reaktionsmischungsablauf abzunehmen beginnt. Die Zugaberate des Zusatzaktivators zum Reaktorsystem ist vorzugsweise so, dass die Ameisensäurekonzentration in dem aus der letzten Oxidationsreaktionszone abgezogenen Reaktionsmischungsablauf eine Zeit lang ansteigt, nachdem die Zugabe eines Zusatzaktivators zum System begonnen hat. In dem Fall, in dem Bi_2O_3 dem Reaktorsystem als Zusatzaktivator zugesetzt wird, beträgt das Gewichtsverhältnis von Bi_2O_3 zu dem in das System eingespeisten N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat etwa 1:20.000.000 bis etwa 1:200.000.

[0172] Obwohl der Katalysatorvorratsbehälter **5**, welcher in dem in Fig. 2A dargestellt kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem fakultativ ist, kann er von Vorteil sein, wenn ein tiefenreduzierter teilchenförmiger Kata-

lysator verwendet wird, weil er einen Ort bietet, wo der Katalysator einheitlich reaktiviert werden kann. Ein Reduktionsmittel **18** und/oder ein Zusatzaktivator **19** können, wie in Fig. 2A dargestellt, in den Katalysatorvorratsbehälter **5** eingeführt werden, welcher den rezyklierten Katalysator enthält. Das Reduktionsmittel und/oder der Zusatzaktivator können alternativ direkt der/den Oxidationsreaktionszone(n) oder dem Reaktorsystem anderswo zugegeben werden. Es ist weiterhin selbstverständlich, dass allein die Tatsache, dass der rezyklierte Katalysator die Möglichkeit erhält, sich zusammen mit der restlichen Reaktionsmischung im Katalysatorvorratstank **5** aufzuhalten, sich auch auf die Reduktion der Katalysatoroberfläche günstig auswirken kann (insbesondere bei einem Katalysator, welcher ein Kohlenstoff-getragenes Edelmetall umfasst). Der Katalysatorvorratsbehälter ist im Wesentlichen frei von O_2 und anderen oxidierenden Gasen. Es kann demzufolge vorteilhaft sein, in den Behälter **5** Stickstoff oder ein anderes nicht-oxidierendes Gas einzuleiten (z. B. durchzuperlen), um die O_2-Entfernung zu unterstützen. Lässt man sich die Aufschlämmung des teilchenförmigen Katalysators und die restliche Aufschlämmung außerhalb der/den Oxidationsreaktionszone(n) in einer im Wesentlichen O_2-freien Umgebung eine gewisse Zeit aufhalten, ehe sie wieder in die Oxidationsreaktionszone(n) eingeführt werden, wird angenommen, dass dies die Katalysatoroberfläche reduziert, einen Grad der Reaktivierung herbeiführt und die Gebrauchdauer des Katalysators verlängert. Der Katalysatorvorratsbehälter oder Katalysatoraufschlämmungsbehälter **5** kann verschiedene Konfigurationen aufweisen, ist jedoch typischerweise ein Rührbehälter, in dem die Katalysatoraufschlämmung, welche den teilchenförmigen Katalysator und die restliche Reaktionsmischung umfasst, mit einem rotierenden Rührflügel bewegt wird, um die Einheitlichkeit der Katalysatoraufschlämmung zu verbessern, und so den Katalysator daran hindert auf dem Boden des Behälters **5** abzusetzen und ebenso die einheitliche Reaktivierung des Katalysators fördert. Die Verweilzeit des Katalysators im Katalysatorvorratsbehälter **5** kann durch Einstellung des Volumens der Katalysatoraufschlämmung im Katalysatorvorratsbehälter im Verhältnis zum Arbeitsvolumen des Reaktionsmediums innerhalb der/den Oxidationsreaktionszone(n) eingestellt werden. Längere Katalysatorverweilzeiten im Katalysatorvorratsbehälter sind für die Katalysatorleistung generell günstig. Weil jedoch längere Verweilzeiten einen größeren Katalysatoreinsatz im Reaktorsystem bedingen, müssen die Vorteile gegenüber den höheren Katalysatorkosten abgewogen werden, welche insbesondere im Fall eines Katalysators, welcher ein Kohlenstoff getragenes Edelmetall umfasst, von Bedeutung werden können. Die Verweilzeit des rezyklierten Katalysators im Katalysatorvorratsbehälter beträgt mindestens etwa 2 Minuten, weiter vorzugsweise mindestens etwa 5 Minuten, sogar weiter vorzugsweise etwa 5 bis etwa 40 Minuten.

[0173] Geringere Edelmetallverlust können bei dieser Erfindung dann beobachtet werden, wenn in der Reaktionslösung ein Opferreduktionsmittel aufrechterhalten oder eingeführt wird. Geeignete Reduktionsmittel schließen Formaldehyd, Ameisensäure und Acetaldehyd ein. Am meisten vorzugsweise werden Ameisensäure, Formaldehyd oder deren Mischungen verwendet (z. B. erhalten aus den verschiedenen, hierin beschriebenen, Rücklaufströmen).

[0174] Ein Katalysator (z. B. ein Katalysator mit einer verringerten Aktivität und/oder Selektivität) kann auch kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem über den Katalysatorabführstrom **20** ausgeschieden und durch frischen Katalysator über den Frischkatalysatoreinspeisestrom **21** ersetzt werden. Wird der Katalysator diskontinuierlich ausgeschieden, kann die gesamte Katalysatormasse auf einmal aus dem Verfahren ausgeschieden werden (was typischerweise das weiter bevorzugte Verfahren ist), oder es kann ein Bruchteil der Katalysatormasse zu verschiedenen Zeitintervallen ausgeschieden werden. Das diskontinuierliche Ausscheiden schließt mit anderen Worten jedes wiederholte Ausscheiden von Katalysator ein, welches nicht kontinuierlich erfolgt.

[0175] In Übereinstimmung mit einer weiter bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die kontinuierliche Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in Anwesenheit einer teilchenförmigen heterogenen Katalysatoraufschlämmung stufenweise in zwei oder mehreren in Reihe angeordneten Oxidationsreaktionszonen mit im Wesentlichen Rückvermischung betrieben (d. h. Rückvermischung in mindestens der flüssigen Phase). Eine Kombination von zwei oder mehreren in Reihe angeordneten Oxidationsreaktionszonen ist vorteilhaft, weil ein solches Reaktorsystem dazu neigt, sich eher wie ein Pfropfströmungsreaktor zu verhalten, indem es weniger Nebenprodukte erzeugt und die Ausbeute an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt verbessert. Darüber hinaus bietet die Kombination von zwei oder mehr Reaktionszonen die Möglichkeit die Reaktionsbedingungen in Übereinstimmung mit der effektiven Reaktionskinetik in unterschiedlichen Stadien der Oxidationsreaktion zu variieren.

[0176] Die Oxidation eines N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats gehorcht ungefähr einer Reaktion nullter Ordnung in Bezug auf die Substratkonzentration bis die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats auf nicht mehr als 4,5 Gew.-%, noch typischer bis auf nicht mehr als etwa 2,7 Gew.-%, sogar noch typischer auf etwa 0,4% bis etwa 1,8 Gew.-%, sogar noch typischer auf etwa 0,4% bis

etwa 1,3 Gew.-% und sogar noch weiter typisch auf nicht mehr als 1 Gew.-% abnimmt. Beträgt zum Beispiel die Substratkonzentration in der wässrigen Einspeisung in die erste Reaktionszone 9 Gew.-%, wird die Reaktion dazu tendieren nach nullter Ordnung in Bezug auf das Substrat zu verlaufen, bis mindestens 50%, noch typischer mindestens 70%, sogar noch typischer etwa 80% bis etwa 95% und sogar noch typischer etwa 85% bis etwa 95% des Substrats verbraucht sind. An diesem Punkt wird die Oxidationsgeschwindigkeit stärker von der Substratkonzentration abhängig (d. h. die Oxidation nähert sich in Bezug auf die Substratkonzentration einem Verlauf nach 1. Ordnung) und tendiert folglich dazu mit weiter sinkender Substratkonzentration abzunehmen. Mit stärker werdender Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von der Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats neigt die Oxidation des Substrats dazu langsamer zu werden als die parallel verlaufenden Oxidationsreaktionen der Nebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure.

[0177] Bei Verwendung eines kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystems, welches zwei Oxidationsreaktionszonen in Reihe umfasst, kann die Verweilzeit und/oder die Sauerstoffeinsspeisung in die erste Reaktionszone so gesteuert werden, dass die Reaktion in der ersten Reaktionszone im Wesentlichen nach nullter Ordnung in Bezug auf die Substratkonzentration verläuft (d. h. die Verweilzeit im ersten Reaktor kann so gesteuert werden, dass die Umwandlung des Substrats im ersten Reaktor ausreicht, um eine Reaktionsmischung mit einer Substratkonzentration von nicht mehr als 4,5 Gew.-%, weiter vorzugsweise von nicht mehr als etwa 2,7 Gew.-%, sogar weiter vorzugsweise von etwa 0,4% bis etwa 1,8 Gew.-%, sogar noch weiter vorzugsweise von etwa 0,4% bis etwa 1,3 Gew.-% und sogar noch weiter vorzugsweise von nicht mehr als 1 Gew.-% zu bilden). Diese Reaktionsmischung kann dann zur zweiten und irgendwelchen weiteren Reaktionszonen übergeführt werden, worin die Reaktion im Wesentlichen nach einer Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die Substratkonzentration verläuft. Auf diese Weise kann/können die Reaktorauslegung und/oder die Reaktionsbedingungen (z. B. Art des Katalysators, die Reaktorauslegung und/oder die Reaktionsbedingungen, Temperatur, Druck etc.) in jeder Reaktionszone unabhängig genau geregelt werden, um die Reaktionsstufen und die Oxidation der Nebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure zu optimieren.

[0178] Fig. 3 zeigt ein bevorzugtes Oxidationsreaktorsystem in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung, welches zwei in Reihe angeordnete Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung umfasst. Die Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung werden vorzugsweise in Form von zwei kontinuierlichen Rührbehälterreaktoren **3** und **40** vorgesehen. Ein wässriger Einspeisestrom **1**, der ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat enthält, wird zusammen mit einer Sauerstoffquelle, vorzugsweise ein O_2-haltiges Gas, in den ersten Rührbehälterreaktor **3** kontinuierlich oder diskontinuierlich eingeführt. Das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat wird im ersten Rührbehälterreaktor **3** in Anwesenheit des heterogenen teilchenförmigen Katalysator kontinuierlich oxidiert, um eine wässrige Reaktionszwischenproduktmischung **41** zu bilden, die ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, welche kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem ersten Rührbehälterreaktor abgezogen wird. Ein wässriger Zwischenprodukteinspeisestrom **42**, welcher (a) das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aus der wässrigen Zwischenproduktreaktionsmischung **41** umfasst und (b) nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, welches ebenfalls wenigstens teilweise aus der Zwischenproduktreaktionsmischung **41** stammt, wird dann in den zweiten Rührbehälterreaktor **40** eingeführt. Typischerweise wird auch Sauerstoff, vorzugsweise in Form eines O_2-haltigen Gases, in den zweiten Rührreaktorbehälter eingespeist. Im zweiten Rührbehälterreaktor **40** wird zusätzliches N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in Anwesenheit des heterogenen teilchenförmigen Katalysators kontinuierlich oxidiert, um einen Endreaktionsmischungsablauf **45** zu bilden, welcher das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst. Der Kopfraum über der Reaktionsmischung innerhalb der Rührreaktorbehälter **3** und **40** wird entlüftet, um Dampf abzulassen, welcher CO_2 aus dem Fortschreiten der Oxidationsreaktion in den Oxidationsreaktionszonen umfasst.

[0179] Obwohl der wässrige Zwischenprodukteinspeisestrom **42** in Fig. 3 so dargestellt ist, als wie wenn er die gesamte wässrige Zwischenproduktreaktionsmischung **41** umfassen würde, enthält der wässrige Zwischenprodukteinspeisestrom **42** bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbstverständlich weniger als die gesamte wässrige Zwischenproduktreaktionsmischung **41**. Zum Beispiel kann der teilchenförmige heterogene Katalysator teilweise oder vollständig aus der wässrigen Reaktionszwischenproduktmischung **41** entfernt werden, wie nachstehend beschrieben (Fig. 5 und Fig. 6). Des Weiteren muss die erste und zweite Oxidationsreaktionszone selbstverständlich nicht in getrennten Rührbehälterreaktoren **3** und **40** enthalten sein, wie in Fig. 3 gezeigt. Mehrere Oxidationsreaktionszonen können hintereinander stufenweise angeordnet und innerhalb eines einzelnen Reaktorbehälters enthalten sein, der in Kammern unterteilt oder mit Leitblechen oder anderen Mitteln zur Trennung von Reaktionszonen voneinander ausgerüstet ist.

[0180] Bei der in Fig. 3 wiedergegebenen Ausführungsform, fließt der teilchenförmige Katalysator aus der

Reaktionszone im ersten Rührbehälterreaktor zur Reaktionszone im zweiten Rührbehälterreaktor **40**. Der teilchenförmige Katalysator ist vorzugsweise der vorstehend beschriebene tiefenreduzierte Oxidationskatalysator. Der Katalysator wird über den Katalysatoreinspeisestrom **39** kontinuierlich oder diskontinuierlich in den ersten Rührbehälterreaktor **3** eingeführt. Der Katalysatoreinspeisestrom ist, wie in Fig. 3 dargestellt, Teil des wässrigen Einspeisestroms **1**, welcher ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat enthält. Der Katalysator wird aus dem ersten Rührbehälterreaktor **3** als Teil der wässrigen Zwischenproduktreaktionsmischung **41** kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen, kontinuierlich oder diskontinuierlich in den zweiten Rührbehälterreaktor **40** als Teil des wässrigen Zwischenprodukteinspeisestroms **42** eingeführt und schließlich kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem zweiten Rührbehälterreaktor **40** als Teil des Endreaktionsmischungsablaufs **45** abgezogen. Der Endreaktionsmischungsablauf **45** wird wahlweise in einem Entspannungsbehälter **17** entspannt und zum Katalysatorfilter **9** weitergeleitet. Im Katalysatorfilter **9** wird im Wesentlichen der gesamte teilchenförmige Katalysator aus dem Endreaktionsmischungsablauf **45** abgetrennt, um (1) einen Katalysatorrücklaufstrom **11** zu bilden, welcher im Wesentlichen den gesamten Katalysator und eine Restmenge N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aus der Endreaktionsmischung **45** umfasst; und (2) ein Filtrat **13**, welches die Hauptmenge des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts aus der Endreaktionsmischung **45** umfasst. Bei der in Fig. 3 dargestellten Ausführungsform ist der Katalysatorfilter **9** vorzugsweise ein kontinuierliches Rückspülfiltersystem, um das Volumen des Katalysatorrücklaufstroms auf ein Mindestmaß zu beschränken und die Bodenwirkung im Reaktorsystem aufrechtzuerhalten. Der Katalysatorrücklaufstrom **11** wird zum Katalysatorvorratsbehälter **5** geleitet und über den Katalysatoreinspeisestrom **39** wieder in den ersten Rührbehälterreaktor **3** eingeführt, während das Filtrat **13** weitergeleitet wird, um das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu konzentrieren und zu reinigen. Deaktiviert sich der Katalysator bei der Verwendung, kann er wenigsten teilweise, durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Kontaktieren des teilchenförmigen Katalysators mit einem Reduktionsmittel **18** (z. B. im Katalysatorvorratsbehälter **5**) und/oder Einführen eines Zusatzaktivators **19** in das Verfahren (z. B. in den Katalysatorvorratsbehälter **5** und/oder direkt in den ersten und/oder zweiten Rührbehälterreaktor **3** und **40**) reaktiviert werden, wie vorstehend beschrieben. Der Katalysator kann durch den Katalysatorreinigungsstrom **20** kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem System ausgeschieden und über den Katalysatoreinspeisestrom **21** mit frischem Katalysator aufgefüllt werden.

[0181] Bei der Inbetriebnahme des Reaktorsystems von Fig. 3 kann der in den ersten Rührbehälterreaktor **3** eingeführte Katalysatoreinspeisestrom **39** und/oder der wässrige Einsspeisestrom **1** erwärmt werden, um in den Oxidationsreaktionszonen die gewünschte Temperatur zu erhalten. Während des stationären oder quasi-stationären Betriebszustandes, reicht die exotherme Reaktionswärme normalerweise aus, um die Einspeisematerialien auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bringen, wobei überschüssige Reaktionswärme aus dem flüssigen Reaktionsmedium im ersten Reaktor **3** über einen Wärmetauscher **16** in einem externen Wärmeübertragungskreislauf **15** abgeführt wird. Die Reaktionstemperatur wird zum Beispiel durch Regelung der Kühlwasserzufuhr zum Wärmetauscher **15** als Folge des Signals eines Temperatursteuergeräts geregelt. Ähnlich kann die Temperatur des flüssigen Reaktionsmediums in der zweiten Oxidationsreaktionszone im Reaktor **40** durch die Wärmeabführrate über den Wärmetauscher **48**, der mit dem zweiten Reaktor über den externen Wärmeübertragungskreislauf **47** verbunden ist, geregelt werden. Die zweite Oxidationsreaktionszone kann jedoch ohne den Wärmeübertragungskreislauf **47** oder andere Mittel zur Abführung der Reaktionswärme betrieben (z. B. adiabatisch betrieben) werden. In manchen Fällen ist zum Beispiel die Zunahme der Umwandlung des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats und die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure im zweiten Rührbehälterreaktor **40** derart beschränkt, dass die bei den Oxidationsreaktionen entwickelte Wärme keine Kühlung der Reaktionsmischung erforderlich macht. Ist es erwünscht, die Reaktion im zweiten Reaktor **40** bei einer Temperatur zu vervollständigen, welche höher ist als die im ersten Reaktor **3** herrschende, kann die autogene Reaktionswärme im zweiten Reaktor die ganze oder einen Teil der Wärme beitragen, welche erforderlich ist, die Temperatur des wässrigen Einspeisestroms **42** zu erhöhen und den gewünschten Temperaturunterschied zwischen dem ersten Reaktor und dem zweiten Reaktor aufrechtzuerhalten.

[0182] Die Temperatur des Reaktionsmediums im zweiten Rührbehälterreaktor **40** wird im Hinblick auf die N-(Phosphonomethyl)glycinkonzentration vorzugsweise derart hoch gehalten, dass im Wesentlichen das gesamte aus dem zweiten Reaktor abgezogene N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt im Endreaktionsmischungsablauf **45** gelöst bleibt. Wahlweise kann im Endreaktionsmischungsablauf **45** ausgefallenes N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt mit dem teilchenförmigen Katalysator als Teil des Katalysatorrücklaufstroms **11** abgetrennt werden. Die Temperatur der Reaktionsmischung in den Rührbehälterreaktoren **3** und **40** kann von Reaktor zu Reaktor unterschiedlich sein. Nachdem zum Beispiel die wässrige Zwischenreaktionsproduktmischung **41** nicht filtriert ist und auch eine niedrigere Konzentration an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt enthält als der Endreaktionsmischungsablauf **45**, kann die Temperatur der Reaktionsmischung innerhalb des ersten Rührbehälterreaktors **3** typischerweise etwas niedriger sein als die bevorzugte Betriebstemperatur der Reaktionsmischung im zweiten Rührbehälterreaktor **40**. Der erste Rührbehälterreaktor **3** wird vorzugsweise bei einer Tem-

peratur von etwa 80°C bis etwa 120°C, weiter vorzugsweise von etwa 85°C bis etwa 110°C und sogar noch weiter vorzugsweise von etwa 95°C bis etwa 100°C betrieben, während der zweite Rührreaktorbehälter **40** vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 80°C bis etwa 120°C, weiter vorzugsweise von etwa 85°C bis etwa 110°C und sogar weiter vorzugsweise bei etwa 100°C bis 105°C betrieben wird. Es ist oft von Vorteil den ersten Rührbehälterreaktor **3** bei einer niedrigeren Temperatur zu betreiben, um die Bildungsgeschwindigkeit von N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin zu verringern, welche bei höheren Temperaturen zunimmt.

[0183] Im ersten und zweiten Rührbehälterreaktor **3** und **40** wird vorzugsweise ein Gesamtdruck aufrechterhalten, welcher hoch genug ist, das flüssige Reaktionsmedium in den Oxidationsreaktionszonen am Sieden zu hindern und der im Allgemeinen etwa 0 bis etwa 3447 kPa (0 bis etwa 500 psig) beträgt. Der Gesamtdruck in den Rührbehälterreaktoren **3** und **40** beträgt etwa 207 bis etwa 3447 kPa (30 bis etwa 500 psig). Wird eine Temperatur der Reaktionsmischung in der ersten und zweiten Oxidationsreaktionszone innerhalb des vorstehend offen gelegten Temperaturbereichs aufrechterhalten, beträgt der innerhalb des ersten und zweiten Rührbehälterreaktor **3** und **40** aufrechterhaltene Gesamtdruck vorzugsweise etwa 207 bis etwa 896 kPa (30 bis etwa 130 psig) und weiter vorzugsweise etwa 621 bis etwa 758 kPa (90 bis etwa 110 psig).

[0184] Der Sauerstoffpartialdruck kann in unterschiedlichen Bereichen der Oxidationsreaktionszonen schwanken. Der Sauerstoffpartialdruck im Kopfbereich über dem flüssigen Reaktionsmedium in den Rührbehälterreaktoren **3** und **40** beträgt vorzugsweise etwa 690 Pa bis etwa 241 kPa (0,1 bis 35 psia), weiter vorzugsweise etwa 6,9 kPa bis etwa 69,0 kPa (1 bis etwa 10 psia).

[0185] Insbesondere dann, wenn die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats im wässrigen Einspeisestrom **1** (welcher den Katalysatorrücklaufstrom **11** und irgendwelche andere Rezirkulationsströme aus anderen Verfahrensteilen einschließt) etwa 7 bis etwa 12 Gew.-% und sogar weiter vorzugsweise etwa 9 Gew.-% beträgt, ist typischerweise bevorzugt, dass die Verweilzeit im ersten Rührbehälterreaktor **3** so ist, dass die Umwandlung des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zu N-(Phosphonomethyl)glycin in der ersten Oxidationsreaktionszone mindestens etwa 50%, weiter vorzugsweise mindestens etwa 70%, sogar weiter vorzugsweise etwa 80% bis etwa 95%, sogar noch weiter vorzugsweise etwa 85% bis etwa 95% und am meisten vorzugsweise etwa 90% beträgt. Die zur Erzielung des gewünschten Umwandlungsgrades erforderliche Verweilzeit wird mit den im ersten Rührbehälterreaktor eingesetzten Oxidationsreaktionsbedingungen schwanken. Die Verweilzeit im ersten Rührbehälterreaktor **3** beträgt typischerweise etwa 5 bis etwa 50 Minuten, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 30 Minuten, sogar weiter vorzugsweise etwa 14 bis etwa 24 Minuten und noch weiter vorzugsweise etwa 20 Minuten. Die Verweilzeit im zweiten Rührbehälterreaktor **40** beträgt typischerweise etwa 1 bis etwa 50 min, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 30 min, sogar weiter vorzugsweise etwa 3 bis etwa 20 min, weiter vorzugsweise etwa 6 bis etwa 20 min, noch weiter vorzugsweise etwa 6 bis etwa 12 min und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 8 min. Die Verweilzeit im ersten Rührbehälterreaktorbehälter **3** ist mit Bezug auf die Strömungsrate der Zwischenproduktreaktionsmischung **41** und das Arbeitsvolumen des Reaktors definiert. Die Verweilzeit im zweiten Rührbehälterreaktor **40** ist mit Bezug auf die Strömungsrate des Ablaufs der Endreaktionsmischung **45** und das Arbeitsvolumen des Reaktors definiert. Die mit einer bestimmten Verweilzeit erzielte Umsetzung tendiert dazu mit der im Verlauf der Verwendung abnehmenden Katalysatoraktivität abzunehmen, was die Verstärkung der Katalysatoraktivität durch Reaktivierung oder das Beschicken des Systems mit frischen Katalysator oder eine Erhöhung der O_2-Einspeiserate erfordert.

[0186] Das Verhältnis des Arbeitsvolumens des flüssigen Reaktionsmediums im ersten Rührbehälterreaktor **3** zum Arbeitsvolumen des flüssigen Reaktionsmediums im zweien Rührbehälterreaktor **40** ist größer als 1, weiter vorzugsweise größer als 1 und beträgt bis etwa 10, sogar weiter vorzugsweise etwa 1,1 bis etwa 5 und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 1,1 bis etwa 2,5.

[0187] Umfasst das kontinuierliche Reaktorsystem zwei Rührbehälterreaktoren in Reihe, wird die in das kontinuierliche Reaktorsystem eingespeiste Sauerstoffgesamteinspeisung (d. h. die kombinierte Sauerstoffeinspeisung in beide Rührbehälterreaktoren **3** und **40**) und werden die jedem Rührreaktor zugeteilten Anteile der Sauerstoffgesamteinspeisung normalerweise so eingestellt, dass sie die Ausbeute und Qualität des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts beeinflussen. Bei einer Ausführungsform wird der in das kontinuierliche Reaktorsystem eingespeiste Sauerstoff pro Mol N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat im wässrigen Einspeisestrom **12**, der dem ersten Rührbehälterreaktor **3** zugeführt wird, variiert, um die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats aus dem im zweiten Rührreaktorbehälter **40** abgezogenen Endreaktionsmischungsablauf **45** zu regeln. Die Konzentration des nicht umgesetzten N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in der Endreaktionsmischung **45** wird im Allgemeinen minimiert, um zu große Ausbeuteverluste zu vermeiden. Die Konzentration an nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat im Endreaktionsmischungsablauf beträgt nicht mehr als etwa 2000 ppm. Die Konzentration an

N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat im Endreaktionsmischungsablauf **45** sollte jedoch ausreichend hoch bleiben, um die Geschwindigkeit zu inhibieren, mit der sich das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt unter Bildung Aminomethylphosphonsäure oxidiert. Die Geschwindigkeit der Aminophosphonsäurebildung ist offensichtlich der Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats umgekehrt proportional. Es wird darüber hinaus angenommen, dass die Anwesenheit von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat die Überoxidation des Katalysators inhibieren und die Lebensdauer des Katalysators verlängern kann. Demzufolge ist es bevorzugt, dass die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats im Endreaktionsmischungsablauf **45** in einem Bereich von etwa 200 bis etwa 2000 ppm, weiter vorzugsweise von etwa 500 bis etwa 1500 ppm und am meisten vorzugsweise von etwa 700 ppm des Gewichts gehalten wird. Eine geeignete Konzentration an N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in der Endreaktionsmischung **45** wird typischerweise erhalten, wenn der in das kontinuierliche Reaktorsystem eingespeiste Gesamtsauerstoff etwa 0,5 bis etwa 5, weiter vorzugsweise etwa 1 bis etwa 3, noch weiter vorzugsweise etwa 1,5 bis etwa 2,5 Mol O_2 pro Mol N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat im wässrigen Einspeisestrom **1** beträgt, welcher in den ersten Rührbehälterreaktor **3** eingespeist wird.

[0188] Zusätzlich wird die Verteilung der Sauerstoffgesamteinspeisung in das kontinuierliche Reaktorsystem zwischen den Rührbehälterreaktoren **3** und **40** gewählt, um die Menge an Nebenprodukten im Endreaktionsmischungsablauf **45** zu reduzieren. Der Anteil der Gesamtsauerstoffeinspeisung in das kontinuierliche Reaktorsystem, welche in den ersten Rührbehälterreaktor **3** eingespeist wird, beträgt etwa 10% bis etwa 95%, weiter vorzugsweise etwa 30% bis etwa 95%, noch weiter vorzugsweise 50% bis etwa 95% und am meisten vorzugsweise etwa 70% bis etwa 90%, wobei die Restmenge der Gesamtsauerstoffeinspeisung in den zweiten Rührbehälterreaktor **40** eingeführt wird.

[0189] Bei der Praktizierung der vorliegenden Erfindung kann die Konzentration an nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und/oder der Oxidationsnebenprodukte in der wässrigen Zwischenproduktreaktionsmischung **41**, welche aus dem ersten Rührbehälterreaktor **3** abgezogen wird und/oder im Endreaktionsmischungsablauf **45**, der aus dem zweiten Rührbehälterreaktor **40** abgezogen wird, gemessen werden. Auf der Grundlage dieser Messungen kann die Gesamtsauerstoffeinspeisung in das kontinuierlicher Reaktorsystem und/oder die Verteilung der Gesamtsauerstoffeinspeisung zwischen dem ersten und zweiten Rührbehälterreaktor **3** und **40** eingestellt werden, um die Ausbeute und Qualität des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts günstig zu beeinflussen. Die Konzentration an nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und/oder Oxidationsnebenprodukten kann unter Verwendung der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)- oder der Fourie Transformations Infrarotspektroskopie (FTIR)-Analyse von Stromproben gemessen werden. Zusätzlich kann ein In-line FTIR-Spektrometer verwendet werden, um Echtzeit-Analysenzusammensetzungen der Reaktorablaufströme zu liefern, wobei diese Werte zur Einstellung der Sauerstoffeinspeisepraxis in das kontinuierliche Reaktorsystem verwendet werden können. Die In-line-Verwendung der Infrarot Spektroskopie zur Messung der Konzentration von Analyten in Oxidationsreaktionsmischungen, wie den in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung hergestellten, zur Prozessregelung und Endpunktsbestimmung sind in der am 22. Mai 2001 angemeldeten vorläufigen US-Patentanmeldung Nr. 6,029,265 mit dem Titel "Use of Infrared Spectrocopy for On-Line Process Control and Endpoint Detection" beschrieben.

[0190] Umfasst das kontinuierliche Reaktorsystem zwei kontinuierliche Rührbehälterreaktoren **3** und **40** in Reihe, beträgt die Sauerstoffeinspeiserate in die erste Reaktionszone im Normalfall vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 10, weiter vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5, noch weiter vorzugsweise etwa 1,0 bis etwa 4,0 Mole O_2 pro Mol N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, welches im wässrigen Einspeisestrom **1** in den ersten Reaktor **3** enthalten ist. Die Sauerstoffeinspeiserate in die zweite Reaktionszone beträgt vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 10, weiter vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5, noch weiter vorzugsweise etwa 2 bis etwa 4 Mole O_2 pro Mol N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, welches im Einspeisestrom zur zweiten Reaktionszone enthalten ist.

[0191] Verwendet das Verfahren zwei Rührbehälterreaktoren in Reih, wird im ersten Reaktor vorzugsweise ein solches Molverhältnis von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat zum N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aufrechterhalten, dass die molare Oxidationsgeschwindigkeit des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats mindestens etwa 10-mal, weiter vorzugsweise mindestens etwa 20-mal, sogar weiter vorzugsweise mindestens etwa 100-mal, sogar noch weiter vorzugsweise mindestens etwa 150-mal und am meisten vorzugsweise mindestens etwa 200-mal so schnell ist wie die molare Oxidationsgeschwindigkeit des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts.

[0192] Es können verschiedene Alternativen zum Fließbild von Fig. 3 verwendet werden, um den teilchenför-

migen heterogenen Katalysator durch die Oxidationsreaktionszonen mit Rückvermischung innerhalb des kontinuierlichen Reaktorsystem zu zirkulieren. Beispiele für solche alternative Fließbilder sind in Fig. 4–Fig. 6 dargestellt. In jedem der in Fig. 3–Fig. 7 dargestellten Fließbilder kann die Katalysatorlebensdauer innerhalb des gewünschten Bereichs aufrechterhalten oder nahe bei einem spezifischen Niveau durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe von frischem Katalysator zu dem/den Katalysatorrückführstrom(strömen) oder direkt in die jeweiligen Reaktionszonen eingeregelt werden. Die Katalysatoralterung kann wahlweise weiterhin auch durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Abnahme eines Teils des Katalysators aus dem/den Katalysatorrücklaufstrom/strömen geregelt werden. Die abgenommene Katalysatormenge ist oft gleich der dem System zugesetzten Menge an frischem Katalysator. Die diskontinuierliche Abnahme und Zugabe des Katalysators schließt jede wiederholte Abnahme und Zugabe von Katalysator ein, welche nicht kontinuierlich ist. Die diskontinuierliche Abnahme und Zugabe schließt zum Beispiel den periodischen Abzug von Katalysator aus einem Katalysatorrücklaufstrom ein, mit einer Zugabe von frischem Katalysator an einem Punkt stromabwärts des Abnahmepunkts innerhalb eines Katalysatorkreislaufs. Die diskontinuierliche Abnahme und Zugabe schließt zum Beispiel auch den gleichzeitigen Abzug des gesamten Katalysators aus weniger als allen Reaktionszonen, und die anschließende Zugabe einer ganz frischen Katalysatorcharge zu weniger als allen Reaktionszonen ein. Die diskontinuierliche Abnahme und Zugabe schließt zum Beispiel ferner das gleichzeitige Abziehen des gesamten Katalysators aus dem kontinuierlichen Katalysatorsystem und die anschließende Zugabe einer ganz frischen Katalysatorcharge ein (z. B. sobald die Erzeugung des N-(Posphonomethyl)glycinprodukts aus dem Reaktorsystem einen vorgegebenen Sollwert auf der Grundlage einer berechneten Gebrauchsdauer für die Katalysatorbeladung erreicht hat oder sobald die Katalysatoraktivität bis zu einem Grad abgenommen hat, der einen wirtschaftlichen Betrieb verhindert). Das letztere Verfahren ist typischerweise stärker bevorzugt. Dies beruht zum Beispiel auf der Tatsache, dass es oft schwierig ist das System zu stabilisieren, wenn zu einem bestimmten Zeitpunkt nur Anteile der Katalysatorladung abgeführt und zugegeben werden. Es ist zum Beispiel auch schwierig irgendwelche Änderungen an einem Katalysator zu analysieren (z. B. neue Verbesserungen) ohne zuerst den gesamten, nicht modifizierten, Katalysator zu entfernen. Es sei ferner darauf hingewiesen, dass es bei der Inbetriebnahme des kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystems vorteilhaft sein kann, das System mit deutlich weniger als der vorgesehen Katalysatorbeladung (z. B. 75% der vorgesehenen Katalysatorbeladung) zu betreiben und das System anschließend allmählich mit zusätzlichem Katalysator zu beschicken, um bei den vorgesehenen Betriebsbedingungen eine optimale Katalysatorbeladung zu erreichen.

[0193] Fig. 4 gibt eine Ausführungsform wieder, welche eine größer Flexibilität bietet, weil sie es erlaubt, die Beschickung des ersten und zweiten Rührbehälterreaktors **3** und **40** mit Katalysator so zu manipulieren, dass im zweiten Rührbehälterreaktor **40** auf Wunsch eine größere Katalysatorladung aufrechterhalten werden kann, um die verminderte Triebkraft infolge der reduzierten Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zu kompensieren, welche infolge der geringeren Substratkonzentration in der zweiten Reaktionszone typischerweise vorliegt. Der Katalysator wird über den Katalysatoreinspeisestrom **39** kontinuierlich oder diskontinuierlich in den ersten Rührbehälterreaktor **3** eingespeist. Der Katalysator wird dann aus dem ersten Rührbehälterreaktor **3** als Teil der wässrigen Reaktionszwischenproduktmischung **41** abgezogen, kontinuierlich oder diskontinuierlich als Teil der wässrigen Reaktionszwischenproduktmischung **42** in den zweiten Rührbehälterreaktor **40** eingeführt und schließlich kontinuierlich oder diskontinuierlich als Teil der wässrigen Endreaktionsmischung **45** aus dem zweiten Rührreaktorsbehälter abgezogen. Der Katalysator wird dann aus der wässrigen Endreaktionsmischung **45** durch dem Katalysatorfilter **9** im Wesentlichen entfernt, um (1) einen Katalysatorrücklaufstrom **11** zu bilden, umfassend in der Hauptsache den gesamten Katalysator und eine Restmenge N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aus der wässrigen Endreaktiosmischung **45**; und (2) ein Filtrat **13**, umfassend die Hauptmenge N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aus der wässrigen Endreaktionsmischung **45**. Der Katalysatorrücklaufstrom **11** wird in den Katalysatoreinspeisestrom **39** und einen Katalysatorzwischenprodukteinspeisestrom **50** aufgeteilt. Der Katalysatoreinspeisestrom **39** wird zum ersten Rührbehälterreaktor **3** rezykliert, während der Katalysatorzwischenprodukteinspeisestrom **50** zum zweiten Rührbehälterreaktor **40** rezykliert wird. Der Katalysator wird aus dem kontinuierlichen Reaktorsystem zum Beispiel vorzugsweise durch den Katalysatorsablaufstrom **51** und/oder den Katalysatorablaufstrom **53** kontinuierlich oder diskontinuierlich abgenommen und zum Beispiel durch den Katalysatoreinspeisestrom **55** und/oder Katalysatoreinspeisestrom **57** wieder aufgefüllt. Der Katalysator könnte alternativ oder zusätzlich aus dem Katalysatorrücklaufrstrom **11** abgenommen werden, und ebenso könnte frischer Katalysator alternativ oder zusätzlich dem Katalysatorrücklaufstrom **11** vor der Teilung des Rücklaufstroms **11** in die Katalysatorrücklaufströme **39** und **50** zugegeben werden. Der Katalysator kann, wie vorstehend beschrieben, wenigstens teilweise durch diskontinuierliche oder kontinuierliche Einführung eines Reduktionsmittels und/oder eines Zusatzaktivators in das kontinuierliche Reaktorsystem reaktiviert werden, insbesondere wo der Katalysator den vorstehend beschriebenen tiefenreduzierten Katalysator umfasst. Das Reduktionsmittel und/oder der Zusatzaktivator kann zum Beispiel in die Katalysatorrezirkulationsströme **11**, **39** und/oder **50** eingeführt werden. Eine derartige Reaktivierung kann wahlweise in einem oder mehreren Katalysatorvorratsbehältern (nicht dargestellt) erfolgen.

[0194] Fig. 5 gibt eine Ausführungsform wieder, in der jede Oxidationsreaktionszone ihre eigene unabhängige teilchenförmige Katalysatormasse verwendet. Bei einer solchen Ausführungsform wird ein wässriger Einspeisestrom **1**, welcher das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, in den ersten Rührbehälterreaktor **3** eingespeist, in dem er in Gegenwart einer ersten Katalysatormasse kontinuierlich oxidiert wird, um eine wässrige Zwischenreaktionsmischung **41** zu bilden. Diese wässrige Zwischenreaktionsmischung **41** wird im Katalysatorfilter **9a** filtriert, um in der Hauptsache die gesamte erste Katalysatormasse aus der wässrigen Zwischenreaktionsmischung **41** abzutrennen und (1) einen Katalysatorrücklaufstrom **11a** zu bilden, umfassend in der Hauptsache den gesamten Katalysator aus der wässrigen Zwischenproduktmischung **41**; und (2) einen wässrigen Zwischenprodukteinspeisestrom **60**, das Filtrat aus dem Filter **9a**, umfassend den Hauptanteil an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und nicht umgesetzte N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure aus der wässrigen Reaktionszwischenproduktmischung **41**. Der erste Katalysatorrücklaufstrom **11a** wird über den Katalysatorrücklaufstrom **39a** in den ersten Rührbehälterreaktor **3** rezykliert, während der wässrige Zwischenprodukteinspeisestrom **60** in den zweiten Rührbehälterreaktor **40** eingeführt wird, in dem die weitere Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat (und von C_1-Molekülen wie Formaldehyd und Ameisensäure) in Anwesenheit einer zweiten teilchenförmigen Katalysatormasse erfolgt, um den Endreaktionsmischungsablauf **45** zu bilden. Der Endreaktionsmischungsablauf **45** wird, gegebenenfalls nach Entfernung des Drucks in einem Entlüftungsbehälter **17b** im Katalysatorfilter **9b** filtriert, um die zweite Katalysatormasse aus der wässrigen Endreaktionsmischung **45** abzutrennen, um (1) einen Katalysatorrücklaufstrom **11b** zu bilden, umfassend in der Hauptsache den gesamten Katalysator aus der wässrigen Endreaktionsmischung **45**; und (2) ein Filtrat **13**, umfassend den Hauptanteil an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aus der wässrigen Endreaktionsmischung **45**. Der Katalysatorrücklaufstrom **11b** wird dann über den Katalysatoreinspeisestrom **39b** in den zweiten Rührbehälterreaktor **40** rezykliert. Die im ersten Rührbehälterreaktor verwendete Katalysatormasse wird durch den Katalysatorauslasstrom **20a** vorzugsweise kontinuierlich oder diskontinuierlich abgelassen und durch den Katalysatoreinspeisestrom **21a** wieder aufgefüllt. Desgleichen wird die im zweiten Rührbehälterreaktor **40** verwendete Katalysatormasse durch den Katalystorauslasstrom **20b** vorzugsweise kontinuierlich oder diskontinuierlich abgelassen und durch den Katalysatoreinspeisestrom **21b** wieder aufgefüllt. Die teilchenförmigen Katalysatormassen für den ersten und zweiten Rührbehälterreaktor **3** und **40** können auch, wie vorstehend beschrieben, durch das kontinuierliche oder diskontinuierliche Einführen eines Reduktionsmittels **18a** und **18b** und/oder eines Zusatzaktivators **19a** und **19b** in die jeweiligen Katalysatorvorratsbehälter **5a** und **5b** oder an anderen Stellen des kontinuierlichen Reaktorsystems wenigsten teilweise reaktiviert werden. Der Zusatzaktivator kann zum Beispiel einem oder beiden Rührbehälterreaktoren direkt zugesetzt werden.

[0195] Das in Fig. 5 dargestellte Katalysatorrücklaufschema ist vorteilhaft, weil es unabhängig von der Manipulation des Katalysatortyps, der Alterung und der Beladung in jeder Reaktionszone für Flexibilität sorgt. Der im ersten Rührbehälterreaktor **3** eingesetzte Katalysator kann zum Beispiel maßgeschneidert werden, um in der ersten Oxidationsreaktionszone unter ausgewählten Betriebsbedingungen eine hohe Umwandlung des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zu erhalten, während der im zweiten Rührbehälterreaktor **40** eingesetzte Katalysator optimiert sein kann, um eine verbesserte Oxidation der Nebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure und eine minimale Überoxidation des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts zu erhalten. Auch können zwei Filterreaktorsysteme, wie das in Fig. 5 dargestellte, ein Filter tolerieren, welches einen Katalysatorrücklaufstrom erzeugt, welcher weniger konzentriert ist als wie die bei einem Einzelfilterreaktorsystem gewünschte Konzentration, wie bei dem in Fig. 3 dargestellten System.

[0196] Bei manchen Ausführungsformen können die Vorteile eines frischeren Katalysators in einer Reaktionszone gegenüber einer anderen größer sein. Die Wirkung eines alternden Katalysators in der ersten Reaktionszone (in welcher die Masse des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats normalerweise oxidiert wird) kann zum Beispiel bei manchen Ausführungsformen nicht so schädlich sein, wie die Wirkung eines alternden Katalysators in der zweiten Reaktionszone, und die Wirkung eines frischen Katalysator kann ebenso in der zweiten Reaktionszone größer sein als in der ersten Reaktionszone. Dies kann zum Beispiel auf Ausführungsformen zutreffen, bei denen die Masse des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in der ersten Reaktionszone oxidiert wird und die resultierende geringe Substratkonzentration in der zweiten Reaktionszone eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit verursacht. In einem solchen Fall kann es manchmal vorzuziehen sein ein Reaktorsystem mit einem Fließbild zu verwenden, wie dem in Fig. 6 dargestellten. Bei dieser Ausführungsform kann der Katalysator aus der im zweiten Rührbehälterreaktor **40** verwendeten Katalysatormasse kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Katalysatorrücklaufstrom **11b** über den Strom **65** abgenommen und in den ersten Rührbehälterreaktor **3** über den Katalysatorrücklaufstrom **11a** eingeführt werden, um dadurch die Gebrauchsdauer des Katalysators im Gesamtverfahren zu verlängern. Ein solches Schema ist besonders vorteilhaft, wo der Katalysator ein teueres Material wie ein Edelmetall umfasst. Bei dieser Ausführungsform wird frischer Katalysator normalerweise über den Katalysatorseinspeisestrom **21b** nur in die zweite

Reaktionszone eingeführt, während der Katalysator aus dem Verfahren nur über den Katalysatorabflusstrom **20a** entnommen wird. Das durchschnittliche Katalysatoralter (d. h. die aufaddierte Zeit, während welcher der Katalysator verwendet worden ist, um die Oxidationsreaktion zu katalysieren) beträgt im zweiten Rührbehälterreaktor **40** vorzugsweise etwa 20 bis etwa 65% des durchschnittlichen Alters des Katalysators, während welcher der Katalysator im ersten Rührbehälterreaktor **3** verwendet worden ist. Die durchschnittliche Menge N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, welche pro Pfund (lbs) Katalysator im zweiten Rührbehälterreaktor **40** erzeugt wird, beträgt vorzugsweise etwa 5 bis etwa 30% der durchschnittlichen Menge des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts, welches pro Pfund Katalysator im ersten Rührbehälterreaktor **3** erzeugt wird.

[0197] Bei manchen Ausführungsformen ist es selbstverständlich weiter vorzuziehen, den Katalysator in der Gegenrichtung zu rezyklieren, wie in Fig. 6 dargestellt (d. h. der Katalysator fließt im Gleichstrom mit dem Substrat). In solchen Fällen wird frischer Katalysator kontinuierlich oder diskontinuierlich in die erste Reaktionszone eingeführt, Katalysator aus der im ersten Rührbehälterreaktor **40** verwendeten teilchenförmigen Katalysatormasse wird kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Katalysatorrücklaufstrom **11a** abgenommen und kontinuierlich oder diskontinuierlich in die zweite Reaktionszone übergeführt, wobei der Katalysator in der zweiten Reaktionszone kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Reaktorsystem abgezogen wird. Bei einer solchen Ausführungsform beträgt das durchschnittliche Katalysatoralter im ersten Rührbehälterreaktor **3** vorzugsweise etwa 33 bis etwa 80% des durchschnittlichen Alters des Katalysators im zweiten Rührbehälterreaktor **40**. Die durchschnittliche Menge N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, welche pro Pfund (lbs) verbrauchter Katalysator im ersten Rührbehälterreaktor **3** erzeugt wird, beträgt vorzugsweise etwa 75 bis etwa 90% der durchschnittlich im zweiten Rührbehälterreaktor **40** erzeugten Menge N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt pro Pfund verbrauchter Katalysator.

[0198] Bei der in den Fig. 5 und Fig. 6 dargestellten Ausführungsformen kann der externe Wärmeübertragungskreislauf **15** oder **47** anstatt eines Katalysatorrezirkulationskreislaufs ebenso auch ein unabhängiger Katalysatorrücklaufstrom **11a** bzw. **11b** sein, wie in Fig. 2B dargestellt. Bei einem solchen kombinierten Kreislauf sind die Katalysatorfilter **9a** und **9b** vorzugsweise kontinuierliche Kreuzstromfilter.

[0199] Bei Verfahren, welche den Betrieb von zwei Oxidationsreaktionszonen in Reihe, insbesondere zwei Rührbehälterreaktoren **3** und **40** in Reihe einschließen, ist in der ersten Oxidationsreaktionszone ein hoher Grad an Massenübergang erwünscht. Es ist daher bevorzugt, das O_2-haltige Gas, vorzugsweise ein Gas, welches mindestens etwa 95 Mol.-% O_2, typischerweise etwa 98 Mol.-% O_2 enthält, direkt in die Reaktionsmischung im ersten Rührbehälterreaktor **3** über einen Verteiler einzuführen, welcher unmittelbar oder nahe beim Flügelrührer angeordnet ist, und auch die Rückvermischung des Gases zu minimieren, um die Triebkraft der Sauerstoffkonzentration für einen hohen Massenübergang in der ersten Oxidationsreaktionszone zu maximieren. Im Hinblick auf äquivalente Drücke und Sauerstoffumwandlung, wird erwartet, dass die mittlere räumliche Sauerstoffkonzentration in Reaktionsumgebungen mit einer minimalen Gasphasenrückvermischung höher ist. In der Nähe des Verteilers ist zum Beispiel der Sauerstoffpartialdruck der ungelösten Gase zum Beispiel größer als in anderen Reaktorbereichen, wie nahe der Grenzfläche zwischen dem flüssigen Reaktionsmedium und dem Kopfraum. In der zweiten Reaktionszone, in welcher die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats jedoch typischerweise viel niedriger ist, sind die Anforderungen an den Massenübergang und der Bedarf an einer hohen Sauerstoffkonzentrationstriebkraft beträchtlich geringer. Die Rückvermischung von Gasen wird daher in der zweiten Oxidationsreaktionszone leichter toleriert und in manchen Fällen bevorzugt. Der bei der Praktizierung der vorliegenden Erfindung bevorzugte, tiefenreduzierte Edelmetall-auf-Kohlenstoff-Katalysator ist gegen eine Überoxidation in Reaktionsumgebungen mit Taschen hohen Sauerstoffpartialdrucks an den ungelösten Gasen, insbesondere bei geringen Konzentrationen von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, stärker empfindlich als jene, welche an der zweiten Oxidationsreaktionszone beteiligt sind. Durch das Rückvermischen der Gasphase im flüssigen Reaktionsmedium innerhalb der zweiten Reaktionszone wird die mittlere Sauerstoffraumkonzentration erniedrigt und die Stabilität eines solchen Katalysators erhöht.

[0200] Es können verschiedene Reaktormodifikationen eingesetzt werden, um einen einheitlicheren niedrigen Sauerstoffpartialdruck der ungelösten Gasen in der in der zweiten Reaktionszone enthaltenen Reaktionsmischung aufrechtzuerhalten. Eine bevorzugte Alternative besteht darin, für den zweiten Rührbehälterreaktor **40** ein Rührflügelsystem zu wählen, welches darauf ausgelegt ist, für ein hohe Gasübergangsrate aus der Kopfraumgrenzfläche in die Reaktionsmischung zu sorgen, wie ein von Lightnin (Rochester, New York, U.S.A) erhältliches, aufwärts förderndes A340 Axialstromrührflügelsystem. Ein solches Rührflügelsystem zieht Gas aus dem Kopfraum in die flüssige Reaktionsmischung, so dass der Unterschied zwischen dem Sauerstoffpartialdruck des in das flüssige Reaktionsmedium gezogenen Gases und dem Sauerstoffpartialdruck des Gases im Kopfraum kleiner wird, wodurch die mittlere Sauerstoffraumkonzentration an ungelösten Gasen in der Re-

aktionsmischung geringer wird. Zusätzlich kann der zweite Rührbehälterreaktor **40** so modifiziert werden, dass das O_2-haltige Gas vorrangig in den Kopfraum über der Reaktionsmischung eingespeist wird, anstatt direkt durch die flüssige Reaktionsmischung hindurchgeperlt zu werden. Dies reduziert sogar das Auftreten von Taschen mit hoher Sauerstoffkonzentration noch weiter. Alternativ kann die mittlere Sauerstoffraumkonzentration durch Einführen des Kopfraumgases innerhalb des zweiten Rührbehälterreaktors **40** in die flüssige Reaktionsmischung durch den Flügelrührer reduziert werden. Ein im Handel erhältliches Beispiel eines solchen Rührflügelsystems, welches eine hohe Welle für den Gastransport einschließt, ist das DISPERSIMAX-System, vertrieben von Autoclave France (Nogent-sur-Oise Cedex, Frankreich). Eine andere Möglichkeit besteht darin, die O_2-Konzentration im O_2-haltigen Gas herabzusetzen, welches in den zweiten Rührbehälterreaktor **40** eingespeist wird (z. B. kann der zweiten Oxidationsreaktionszone als Sauerstoffquelle Luft zugeführt werden).

[0201] Bei einer weiteren Modifikation wird der zweite kontinuierliche Rührbehälterreaktor **40** durch einen Ejektordüsenkreislaufreaktor ersetzt. Fig. 7 zeigt ein schematisches Fließbild eines solchen Reaktors. Hier wird ein wässriger Einspeisestrom **901**, welcher mindestens einen Teil der wässrigen Reaktionszwischenproduktmischung **41** umfasst, aus der ersten Oxidationsreaktionszone in den Zulauf **903** gepumpt und durch eine Düse **907** in die Mischkammer ausgestoßen, in die über den Einlass **911** auch ein O_2-haltiges Gas eingeführt wird (d. h. das O_2-haltige Gas wird in die Verengung der Venturidüse **907** eingeführt). Dies schafft einen hohen Massenübergangskoeffizienten für den Sauerstoffübergang in die wässrige Einspeisung **901**. Wegen dieses hohen Massenübergangskoeffizienten und die starke, durch die Düse **907** verursachte Bewegung innerhalb des Reaktorbehälters **913**, ist die mittlere Sauerstoffraumkonzentration an ungelöstem Gas in der flüssigen Reaktionsmischung **915** gering. Der Reaktionsmischungsablauf **917** wird aus dem Auslass **919** nahe dem Boden des Reaktorbehälters **913** abgezogen, in einem Wärmetrauscher **921** gekühlt und mittels eines Filters **922**, vorzugsweise einem Kreuzstromfilter, filtriert. Der aus dem Reaktionsmischungsablauf **917** abgetrennte Katalysator wird über den Katalysatorrücklaufstrom **923** unter Verwendung einer Pumpe **925** in den Reaktor **913** rezirkuliert. Das Filtrat **927**, welches die Hauptmenge des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts enthält, wird weitergeleitet, um in zusätzlichen Schritten gereinigt und/oder konzentriert zu werden. Der Betrieb und die Auslegung von Ejektordüsenkreislaufreaktoren wurde von Dierendonck et al. in "Loop Venturi Reactor – A Feasible Alternative to Stired Tank Reactors?", Ind. Eng. Chem. Res. 37: 734–738 (1998) beschrieben. Ein im Handel erhältliches Beispiel eines Ejektordüsenkreislaufreaktors ist der von Kvaerner Buss CPS (Pratteln, Schweiz) vertriebene BUSS-Kreislaufreaktor. Es versteht sich, dass zusätzlich zum Vorsehen einer zweiten oder weiterer Oxidationsreaktionszonen in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches mehrere Oxidationsreaktionszonen in Reihe umfasst, ein Ejektrodüsenkreislaufreaktor eine gleichermaßen geeignete erste Oxidationsreaktionszone bereitstellen könnte. Die Oxidationsreaktionsbedingungen und Betriebsparameter für einen Ejektrodüsenkreislaufreaktor sind denen ähnlich, die vorstehend für die von einem Rührbehälterreaktor bereitgestellten Oxidationsreaktionszonen beschrieben wurden.

[0202] Die vorangehende Diskussion hat sich hauptsächlich auf kontinuierliche Reaktorsysteme konzentriert, welche eine wässrige Katalysatoraufschlämmung verwenden und mindestens zwei hintereinander geschaltete Rührreaktorbehälter umfassen, welche Oxidationsreaktionszonen vorsehen, bei denen im Wesentlichen die Rückvermischung von wenigstens der flüssigen Phase erfolgt. Es können selbstverständlich andere Reaktorkonfigurationen als Rührreaktorbehälter gleichermaßen oder besser geeignet sein als Rührbehälterreaktoren für eine oder mehrere der Oxidationsreaktionszonen oder es könnten in Kombination mit mehrstufigen Rührbehälterreaktoren verwendet werden. Des Weiteren sind viele derartige alternative Reaktorkonfigurationen ebenso für die Verwendung in kontinuierlichen Reaktorsystemen geeignet, welche nur eine Oxidationsreaktionszone einschließen. Einer der Nachteile eines kontinuierlichen Reaktorsystems, welches einen oder mehrere Rührbehälterreaktoren einschließt, welche eine teilchenförmige Katalysatoraufschlämmung verwenden, sind die Kapital- und Betriebskosten, welche mit einem, Katalysatorrücksführmechanismus verbunden sind, einschließlich eines Katalysatorfilters oder andere Katalysatorabtrennvorrichtungen, welche zur Rückgewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts erforderlich sind. Folglich können Reaktorkonfigurationen, in denen der Katalysator in der Oxidationsreaktionszone verbleiben kann, bei manchen Anwendungen einen wirtschaftlichen Vorteil bieten. Zwei Beispiele solcher Reaktorkonfigurationen sind Festbettkatalysatorreaktoren und Wirbelbettreaktoren. Ein weitere Vorteil von Festbettreaktoren und Wirbelbettreaktoren besteht darin, dass sie in einer Weise betrieben werden können, dass sie Pfropfströmungseigenschaften aufweisen, welche dazu neigen, niedrigere Konzentrationen an unerwünschten Nebenprodukten (z. B. N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin) und folglich eine größeres Ausbeute an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu erzeugen.

[0203] Fig. 8 zeigt ein Beispiel eines Festbettreaktors **500** in Übereinstimmung mit einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. In einem Reaktor **500** ist eine primäre Oxidationszone angeordnet, welche ein primäres Festbett **501** umfasst, welches einen Oxidationskatalysator enthält, vorzugsweise einen vorstehend beschriebenen tiefenreduzierten Katalysator. Innerhalb des Reaktors ist ein Festbettträger **502** angeordnet, um

eine obere Kammer **503** und eine untere Kammer **504** oberhalb bzw. unterhalb des Festbetts **501** zu bilden. Ein wässriger Einspeisestrom **505**, welcher das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, wird kontinuierlich oder diskontinuierlich in die obere Kammer **503** eingespeist und mittels der Sprühdüse **506** oder einem anderen herkömmlichen Flüssigkeitsverteilungssystem über das Festbett **501** verteilt. Desgleichen wird in die obere Kammer **503** ein O_2-haltiges Gas eingespeist. Indem das O_2-haltige Gas im Gleichstrom mit dem absteigenden Strom der flüssigen Reaktionsmischung durch das Festbett **501** strömt, wird das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat kontinuierlich oxidiert. Ein primärer Reaktorablauf **507**, welcher das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst, wird aus der unteren Kammer **504** zusammen mit einem CO_2 umfassenden Dampfstrom abgezogen.

[0204] Obwohl in Fig. 8 eine abwärts gerichtete parallele Strömung der flüssigen Reaktionsmischung und des O_2-haltigen Gases durch das Festbett **501** dargestellt ist, sind selbstverständlich verschiedene Strömungskombinationen möglich. Zum Beispiel könnten der wässrige Einspeisestrom **505** und das O_2-haltige Gas in die untere Kammer **504** des Reaktors **500** eingeführt werden und im Gleichstrom aufwärts durch das Festbett **501** strömen. Alternativ können die flüssige Reaktionsmischung und das O_2-haltige Gas im Gegenstrom durch das Festbett **501** strömen, wobei das O_2-haltige Gas in die untere Kammer **504** und der wässrige Einspeisestrom **505** in die obere Kammer **503** eingespeist wird und umgekehrt.

[0205] Die Temperatur innerhalb der Oxidationsreaktionszone des Festbettreaktors **500** liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 20 bis etwa 180°C, weiter vorzugsweise von etwa 60 bis etwa 140°C, noch weiter vorzugsweise von etwa 80 bis etwa 130°C und sogar noch weiter vorzugsweise von etwa 90 bis etwa 120°C. Obwohl das Reaktionssystem wahlweise adiabatisch betrieben werden kann, können in der primären Oxidationsreaktionszone, d. h. einer Zone, in die eine beträchtliche Fraktion an nicht umgesetztem Substrat eingeführt wird, infolge überhöhter Temperaturen, die mit dem adiabatischen Betrieb zusammenhängen, negative Wirkungen auf den Katalysator und eine übermäßige Bildung von Nebenprodukten resultieren. Wenn das Substrat ein Substrat mit beschränkter Säurelöslichkeit ist, muss am Reaktoreinlass eine Temperatur aufrechterhalten werden, welche mindestens der Sättigungstemperatur entspricht, um zu verhindern, dass Substratfeststoffe im Bett abgeschieden werden. Die Auswirkung auf die Nebenproduktbildung und die Katalysatorschädigung erfordern jedoch, dass die Maximaltemperatur innerhalb des vorstehend skizzierten Bereichs liegt. Dies beschränkt aus praktischen Gründen den in einem adiabatischen Festbett erzielbaren Umwandlungsgrad auf nicht mehr als etwa 10 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsgesamtmischung, vorzugsweise auf nicht mehr als etwa 7%, noch typischer auf den Bereich von etwa 3% bis etwa 5%. Ist das Substrat ein Salz, wird die Umwandlung nicht durch die Löslichkeit des Substrats eingeschränkt, sondern wird weiterhin durch die vorerwähnte Reihe von Auswirkungen auf den Katalysator und die Nebenproduktbildung beschränkt. Um eine bessere Umwandlung in einem einzelnen Festbett zu erreichen, muss die exotherme Reaktionswärme aus dem Reaktionssystem abgeführt werden. Obwohl die Reaktionszone als solche adiabatisch betrieben werden kann, muss von irgendwoher Wärme aus dem Reaktionssystem abgeführt werden, so dass der Unterschied an messbarer Wärme pro Gewichtseinheit zwischen der Reaktionsmischung und dem wässrigen Einspeisestrom auf einem Wert gehalten wird, der kleiner ist als die in der Reaktionszone pro Gewichtseinheit des wässrigen Einspeisestroms erzeugte exotherme Reaktionswärme. Maßnahmen zur Abführung von Reaktionswärme können, wie nachstehend beschrieben, das Kühlen der Reaktionszone oder das Einführen eines gekühlten Rezirkulationsstroms mit wässriger Einspeisemischung einschließen. Durch Anwendung einer derartigen Kühlung kann die Umwandlung, ausgedrückt als Differenz zwischen der Reaktionsmischungszusammensetzung und der Einspeisezusammensetzung auf über 10% oder sogar über 15% gesteigert werden. Ist das Substrat und sind die Produkte wasserlösliche Salze, kann die Umwandlung auf 20%, 30% oder sogar 50% gesteigert werden.

[0206] Die Regelung der Temperatur innerhalb der Oxidationsreaktionszone eines Festbettreaktors ist typischerweise schwieriger als die Temperaturregelung in einem Reaktorsystem mit Rückvermischung. Der primäre Reaktorablauf **507** kann, wie in Fig. 8 dargestellt, in eine primäre Produktfraktion **508** und eine Reazikulationsfraktion **509** geteilt werden, welche außerhalb der Reaktionszone gekühlt und zum Reaktoreinlass zurückgeführt wird. Typischerweise wird mindestens etwa 5%, vorzugsweise mindestens etwa 33%, weiter vorzugsweise etwa 50% bis etwa 90% und sogar weiter vorzugsweise etwa 60% bis etwa 80% des aus dem Reaktor austretenden primären Reaktorablaufs **507** als Rezirkulationsfraktion abgezweigt. Anders ausgedrückt, beträgt das Verhältnis der volumetrischen Strömungsrate der Rezirkulationsfraktion **509** zur volumetrischen Strömungsrate der primären Reaktionsproduktfraktion **508** typischerweise mindestens etwa 0,05:1, vorzugsweise mindestens etwa 0,5:1, weiter vorzugsweise etwa 1:1 bis etwa 10:1 und am meisten vorzugsweise etwa 1,5:1 bis etwa 5:1. Die Rezirkulationsfraktion wird außerhalb des Festbetts gekühlt, ehe sie zum Reaktor zurückgeführt wird, wobei die Kühlung in einem Wärmetauscher **510** erfolgt. Bei einer in Fig. 8 dargestellten Ausführungsform wird die aus dem Reaktor austretende primäre Reaktionsmischung in eine primäre Produktfraktion

und eine Rezirkulationsfraktion geteilt und die Produktfraktion entfernt, bevor die Rezirkulationsfraktion den Wärmetauscher durchströmt. Diese Alternative kann bei bestimmten Ausführungsformen vorteilhaft sein, wie zum Beispiel dann, wenn die primäre Produktfraktion nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat oder C_1-Verbindungen als Nebenprodukte enthält, die in einer weiteren Reaktionszone oxidiert werden sollen. Bei einer in Fig. 8 dargestellten Alternative kann es vorzuziehen sein, eine gekühlte Produktfraktion zu erzeugen, indem man die gesamte primäre Reaktionsmischung, oder die im Wesentlichen gesamte primäre Reaktionsmischung durch einen externen Wärmetauscher leitet, wie er als **510** dargestellt ist, und den gekühlten Strom der primären Reaktionsmischung in einen Rezirkulationsstrom und eine gekühlte Primärfraktion teilt.

[0207] Die gekühlte Rezirkulationsfraktion **509** und der wässrige Einspeisestrom **505** werden gemischt, um einen kombinierten Einlassstrom für die primäre Reaktionszone zu erzeugen. Infolge der Reaktion armt die Rezirkulationsfraktion an N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat ziemlich aus, ein Faktor, der dazu genutzt werden kann, die Produktivität durch Einführen einer wässrigen Einspeisemischung mit einem hohen Substratgehalt zu maximieren, einschließend Substratkonzentrationen, welche die Löslichkeitsgrenze des Substrats in der wässrigen Phase der Einspeisemischung überschreiten. Nachdem die Rezirkulationsfraktion an Substrat ziemlich ausgearmt ist, bewirkt das Mischen die Erzeugung eines kombinierten Einlassstroms mit einem beträchtlich niedrigeren Substratgehalt als dem der wässrigen Einspeisemischung. Diese Verdünnungswirkung macht eine Einspeisemischung möglich, welche konzentrierter ist als dies anderweitig möglich wäre. Die Einspeisemischung kann zum Beispiel eines Aufschlämmung von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in einer gesättigten oder im Wesentlichen gesättigten Lösung davon umfassen, welche andernfalls dazu neigen würde, das Verstopfen des Katalysatorfestbetts zu verursachen. Das Mischen mit der Rezirkulationsfraktion reduziert den N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuregehalt ausreichend, um die Feststoffe der Aufschlämmung zu lösen und einen kombinierten Einlassstrom vorzusehen, der im Wesentlichen frei von festem Substrat ist. Typischerweise gibt die Wärme aus der Rezikulationsfraktion Anlass dafür, dass die Temperatur des kombinierten Stroms diejenige der wässrigen Einspeisemischung überschreitet, wodurch sie zusätzlich zur Auflösung der Substratfeststoffe beiträgt. Darüber hinaus beeinflusst die Verdünnungswirkung die Reaktionsgeschwindigkeit nicht negativ, weil die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure zu N-(Phosphonomethyl)glycin bis zu hohen Umsetzungsgraden im Wesentlichen nach nullter Ordnung verläuft. Wahlweise kann die wässrige Einspeisemischung und die Rezikulationsfraktion zu einem Mischbehälter geleitet werden, um sicherzustellen, dass die Feststoffe gelöst worden sind, ehe der kombinierte Einlassstrom in das Katalysatorfestbett eingeleitet wird. Auf diese Weise kann eine wässrige Einspeisemischung eingeführt werden, welche zwischen etwa 8% und etwa 15 Gew.-% N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure umfasst, und durch Mischen dieser wässrigen Einspeisemischung mit einer primären Reaktorrezirkulationsfraktion ein kombinierter Einlassstrom erzeugt werden, welcher zwischen etwa 0,5% und etwa 5 Gew.-% N-(Phosphonomethyl)glycin umfasst. Es können, wie hierin nachstehend beschrieben, beträchtlich höhere Konzentrationen verarbeitet werden, wenn das Substrat ein wasserlösliches Salz von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure und das Produkt ein wasserlösliches Salz von N-(Phosphonomethyl)glycin ist.

[0208] Es versteht sich, dass bei Verringerung des Substratgehalts im kombinierten Einlassstrom die Verdünnung des wässrigen Einspeisestroms mit dem Rezirkulationsstrom dazu dient, den Unterschied des Substratgehalts zwischen dem kombinierten flüssigen Katalysatorbetteinlasstrom und dem flüssigen Katalysatorbettauslasstrom zu verringern, wobei diese Differenz in einem Bereich aufrechterhalten werden kann, der in einer adiabatischen Reaktionszone toleriert werden kann, wir vorstehend beschrieben. Die Aufrechterhaltung solcher Grenzen bezüglich der anteiligen Umwandlung des Substrats innerhalb der Reaktionszone bleibt im System von Fig. 8 insofern wichtig, als das Katalysatorbett selbst im Wesentlichen adiabatisch betrieben werden kann, obwohl dies beim Gesamtreaktionssystem einschließlich des Rezirkulationskreislaufs nicht der Fall ist.

[0209] Bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung (nicht dargestellt) kann ein kontinuierliches Katalysatorsystem eine zweite Oxidationsreaktionszone umfassen, in die ein Teil oder die gesamte primäre Reaktionsproduktfraktion **508** zur weiteren Umwandlung des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats und die Oxidation der C_1-Nebenprodukte kontinuierlich eingeführt werden kann. Bei einer solchen Ausführungsform kann der gesamte primäre Reaktorablauf **507** in den Wärmetauscherrücklaufkreislauf und die primäre Produktfraktion **508** geteilt werden und aus der Rezikulationsfraktion **509**, welche stromabwärts des Wärmetauschers **510** abgenommen wird. Auf diese Weise wird ein Teil der exothermen Reaktionswärme aus der primären Produktfraktion **508** abgeführt werden, bevor sie in die zweite Oxidationsreaktionszone eintritt. Die zweite Reaktionszone enthält einen Katalysator und kann, wie innerhalb des kontinuierlichen Rührbehälterreaktors vorgesehen, rückvermischt werden, oder kann ein zweites Katalysatorfestbett umfassen. Das restliche N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in der primären Reaktionsproduktfraktion wird in der zweiten Reaktionszone kontinuierlich zu N-(Phosphonomethyl)glycin oxidiert. Bei einer bevorzugten Ausführungsform,

welche zwei oder mehrere Festbettreaktoren in Reihe umfasst, wird bei der Reaktion von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat zu N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt in der primären Oxidationsreaktionszone eine hohe Umwandlung herbeigeführt (z. B. mindestens etwa 95%, vorzugsweise mindestens etwa 98%), was ganz einfach ist, weil die Oxidation nach pseudo-erster Ordnung verläuft, bis nur noch ein geringer Bruchteil des ursprünglichen N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats, z. B. nur 0,2 ppm oder weniger, in der flüssigen Phase verbleibt. Bei einem derartigen Betrieb wird die Wärmeinhalt der Reaktion ganz hauptsächlich über den Wärmetauscher 510 im Rücklaufkreislauf des Primärreaktors abgeführt, so dass die zweite Oxidationsreaktionszone mit nur mäßiger Temperaturerhöhung im Wesentlichen adiabatisch betrieben werden kann. Wahlweise kann die Reaktionswärme über eine Kühlflüssigkeit in einem internen Wärmetauscher (z. B. Kühlschlangen) abgeführt werden, welcher innerhalb der zweiten Reaktionszone angeordnet ist. Eine derartige Anordnung ohne Rezirkulation ermöglicht es, die Flüssigphasenreaktionsmischung durch ein zweites Festbett im Wesentlichen in Pfropfströmung (d. h. im Wesentlichen ohne Rückvermischung der flüssigen Phase) strömen zu lassen. Der Pfropfströmungsbetrieb ist in der zweiten Reaktionszone erwünscht, weil die Oxidation des Substrats zum N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt bei hohen Umwandlungen im Wesentlichen nach erster Ordnung verläuft. Der Pfropfströmungsbetrieb maximiert die kinetische Triebkraft für die Beseitigung des restlichen N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats und reduziert die Nebenproduktmenge aus der Überoxidation.

[0210] Vorzugsweise enthalten beide, das primäre und sekundäre Katalysatorbett ein Edelmetall auf einem Kohlenstoffkatalysators, welches sowohl für die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats als auch der C_1-Nebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure wirksam ist.

[0211] Nachdem das Edelmetall hauptsächlich die Katalyse der C_1-Nebenprodukte bewirkt, während die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats hauptsächlich durch den Kohlenstoff katalysiert wird, umfasst eine alternative Ausführungsform der Erfindung die Verwendung eines primären Festbetts, welches in der Hauptsache aus dem Kohlenstoffkatalysator besteht oder einen beträchtlich geringeren Metallgehalt aufweist als der im zweiten Festbett verteilte Katalysator. Der zweite Reaktor umfasst ein Edelmetall auf einem, Kohlenstoffkatalysator, um die Oxidation der C_1-Nebenprodukte sicherzustellen. Nachdem die C_1-Oxidation in jedem Fall im Wesentlichen nach erster Ordnung verläuft, verläuft sie unter im Wesentlichen Pfropfströmungsbedingungen, welche sich im zweiten Reaktor infolge des viel geringeren Anfalls an exothermer Wärme in diesem Stadium leicht aufrechterhalten lassen, effektiver. Der Wärmeinhalt darf im zweiten Reaktor so mäßig sein, dass er ohne externen Wärmetauscher und ohne Rückvermischung oder Rezirkulation betrieben werden kann. Bei einem Festbettsystem kann es machbar sein einen Katalysator mit einer geringeren Edelmetallbeladung pro Katalysatorgewichtseinheit zu verwenden, wie sie für ein kontinuierliches Reaktionssystem mit Rückvermischung optimal wäre.

[0212] Bei einer noch weiteren Ausführungsform kann eine dritte Festbettreaktionszone vorgesehen werden, welche ebenfalls ein Festbett umfasst, welches ein Edelmetall auf Kohlenstoffkatalysator enthält, und die im Wesentlichen in Pfropfströmung oder wahlweise, in der Tat vorzugsweise, unter adiabatischen Bedingungen betrieben werden kann. Diese Option kann besonders wertvoll sein, wenn der erste Reaktor nur einen Kohlenstoffkatalysator verwendet. Folglich verläuft die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zu N-(Phosphonomethyl)glycin in Anwesenheit des Kohlenstoffkatalysators in der primären Oxidationsreaktionszone gut, C_1-Nebenprodukte neigen aber dazu sich im primären Reaktorablauf anzusammeln. Die zweite Reaktionszone fördert sowohl die Beseitigung des Substrats als auch die Oxidation der C_1-Nebenprodukte, welche beide hauptsächlich Reaktionen erster Ordnung sind, welche hauptsächlich auf dem Pfropfströmungsbetrieb des zweiten Festbetts beruhen. Die restlichen C_1-Verbindungen werden in der dritten Festbettoxidationsreaktionszone wirksam beseitigt.

[0213] Um eine hohe Umwandlung in der primären Oxidationsreaktionszone zu erzielen, wird jede der Festbettreaktionszonen, insbesondere die primäre Reaktionszone, vorzugsweise unter einem relativ hohen Sauerstoffpartialdruck betrieben, um die Sauerstoffübertragung in die flüssige Phase zu fördern. Der integrierte mittlere Sauerstoffpartialdruck entlang des Strömungsweges der flüssigen Phase in der primären Oxidationsreaktionszone beträgt vorzugsweise mindestens etwa 345 kPa (50 psia), vorzugsweise mindestens etwa 690 kPa (100 psia), weiter vorzugsweise mindestens etwa 1379 kPa (200 psia). Bei manchen Ausführungsformen können integrierte mittlere Sauerstoffpartialdrücke im Bereich von etwa 2068 kPa (300 psia) bis etwa 3447 kPa (500 psia) geeignet sein. Der Sauerstoffgehalt der Gasphase am Gaseinlass in den Reaktor kann im Bereich von 20% bis 30% oder sogar darunter liegen. Der Sauerstoffübergang kann in einem Festbettreaktor auch durch das hohe Verhältnis von Katalysatoroberfläche zum Volumen der Flüssigphasenreaktionsmischung gefördert werden, wie hierin nachstehend beschrieben. Der Sauerstoffverbrauch in der primären Reaktionszone liegt vorzugsweise zwischen etwa 50% und etwa 95%. Der Sauerstoff wird typischerweise in den Reaktor in

einer Menge von etwa 1.5 bis etwa 10 Mole O_2/Mol N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat eingespeist. Der Gesamtbetriebsdruck im Festbettreaktor **500** ist typischerweise höher als in einem Rührbehälterreaktor und beträgt vorzugsweise etwa 0 bis etwa 6895 kPa (0–1000 psig), weiter vorzugsweise etwa 2068 bis etwa 6895 kPa (300–1000 psig) und sogar weiter vorzugsweise 6909 bis etwa 2068 kPa (100–300 psig).

[0214] Im Allgemeinen können in einer zweiten und/oder dritten Festbettoxidationsreaktionszone etwas niedrigere Sauerstoffpartialdrücke bevorzugt sein, um die Überoxidation des Katalysators und die Schädigung seiner Wirksamkeit bei der Oxidation von C_1-Nebenprodukten zu vermeiden. Demzufolge beträgt in der zweiten oder dritten Reaktionszone der integrierte mittlere Sauerstoffpartialdruck entlang des Flüssigkeitsströmungsweges vorzugsweise zwischen etwa 207 kPa (30 psia) und etwa 2068 kPa (300 psia), weiter vorzugsweise zwischen etwa 207 kPa (30 psia) und etwa 690 kPa (100 psia). Alternativ kann/können der primäre Festbettreaktor von Fig. 8 und/oder der/die nachgeschaltete(n) zweite(n) oder dritte(n) Festbettreaktor(en) unter Verwendung eines anderen Oxidationsmittel als molekularer Sauerstoff, wie zum Beispiel H_2O_2, betrieben werden, wobei in diesem Fall der Reaktionsgesamtdruck und der Sauerstoffpartialdruck wesentlich niedriger sein können als wie vorstehend beschrieben.

[0215] Um den Katalysator gegen eine Überoxidation zu schützen ist es generell bevorzugt, das der Sauerstoffpartialdruck am Flüssigkeitsauslass eines jeden Festbettreaktors nicht größer als etwa 690 kPa (100 psia) beträgt und vorzugsweise zwischen etwa 86,9 kPa (10 psia) und etwa 345 kPa (50 psia) liegt. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass der Sauerstoffpartialdruck an keiner Stelle im Festbett, in dem der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratgehalt der flüssigen Phase weniger als 0,2 ppm beträgt, 345 kPa (50 psia) überschreitet, und dass an allen Stellen im Bett, an denen der Substratgehalt der flüssigen Phase kleiner als etwa 0,1 ppm ist, vorzugsweise ein Sauerstoffpartialdruck unter etwa 345 kPa (50 psia) aufrechterhalten wird.

[0216] Bei noch einer weiteren Ausführungsform kann das kontinuierliche Reaktorsystem eine Vielzahl kürzerer (flacherer) Festbettreaktoren in Reihe dermaßen umfassen, dass der aus einer Stufe austretende Reaktionszwischenproduktmischungsablauf die nachfolgende Stufe durchströmt. Diese Ausführungsform weicht vom vorstehend beschriebenen System mit zwei- oder drei Reaktoren insofern ab, als in jeder der Reihe von relativ flachen Festbettreaktorstufen nur eine mäßige Umwandlung erzielt werden würde. Nachdem die Substratumwandlung in jedem einzelnen Bett relativ beschränkt ist, kann jedes Bett im Wesentlichen adiabatisch betrieben werden, wobei zwischen jedem der kürzeren Festbettreaktoren und dem unmittelbar folgenden Reaktor ein Wärmetauscher angeordnet wird, um die Reaktionsmischung so zu kühlen, dass die Temperatur der Reaktionsmischung in keinem der Festbettreaktoren die gewünschte Betriebstemperatur überschreitet. Umfasst die Serie mehr als zwei Reaktoren, kann es erforderlich sein, nur die aus der ersten Stufe austretende Reaktionszwischenproduktmischung zu kühlen, worauf die restlichen zwei oder drei Festbettreaktionszonen leichter adiabatisch betrieben werden können. Die Reaktionstemperatur kann in einem Festbettreaktor zum Beispiel auch dadurch geregelt werden, dass in das Festbett separate Kanäle oder Leitungen eingebaut werden, durch die ein Kühlmittel geleitet werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass bei dieser Ausführungsform nicht alle Reaktoren in der Reihe notwendigerweise Festbettreaktoren sein müssen. Der erste Reaktor der Reihe könnte zum Beispiel ein kontinuierlicher Rührbehälterreaktor sein, in dem eine Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats zu N-(Phosphonomethyl)glycin nach im Wesentlichen erster Ordnung mit weitestgehender Umwandlung erfolgen kann, um eine Reaktionszwischenproduktmischung zu erzeugen, und die Reaktionszwischenproduktmischung dann zu einem Festbettreaktor oder einer Reihe von Festbettreaktoren weitergeleitet wird, um die Umwandlung zu vervollständigen und die restlichen C_1-Nebenprodukte zu oxidieren.

[0217] Festbettkatalysatoren, welche einen Katalysator mit monolithischer Form (z. B. umfassend einen Honigwabenträger wie den in Fig. 1 dargestellten) enthalten, sind manchmal stärker bevorzugt als Reaktoren, welche ein Festbett mit einzelnen Katalysatorteilchen enthalten. Dies beruht auf der Tatsache, dass ein Festbett mit Katalysatorteilchen verstopfen kann, wenn das im wässrigen Einspeisestrom **505** enthaltene N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in der Oxidationsreaktionszone zu einem beträchtlichen Grad ausfällt. Folglich wird typischerweise gefordert, dass die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats im wässrigen Einspeisesstrom **505** die Sättigungskonzentration bei der Reaktoreinspeisetemperatur nicht übersteigt, was den Durchsatz beträchtlich beschränken kann. Umfasst das Festbett **501** jedoch einen Katalysator in Bienenwabenform oder einen ähnlichen Monolithen, können die Kanäle darin im Wesentlichen gerade und mit einem Querschnitt hergestellt werden, welcher groß genug ist, dass sie von einer Reaktionsmischung, welche eine Aufschlämmung von festem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat enthält, nicht verstopft werden. Auch wenn ein Reaktor mit gepacktem Bett nicht verstopft, so kann der Monolith doch mit wesentlich geringerem Druckabfall betrieben werden. Dieser allfällige Vorteil der Verwendung eines monolithischen Katalysators in einem Festbettreaktor muss gegenüber den höheren Kosten abgewogen werden, die

mit der Herstellung des monolithischen Trägers verbunden sind, verglichen mit den oft beträchtlich preiswerteren Pellets oder teilchenförmigen Trägern, die bei der Nutzung der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen bevorzugt sind. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn mehrere Festbettstufen mit getrennten N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrateinspeiseströmen in jeder Stufe eingesetzt werden, wodurch die Notwendigkeit einer hohen Substratkonzentration im Einspeisestrom zur ersten Festbettstufe vermieden wird, um den gewünschten Durchsatz zu erhalten.

[0218] Ein weiterer Vorteil eines Festbettreaktors ist, dass durch Kombinieren unterschiedlicher Katalysatoren die Katalysatoraktivität über die Länge der Festbettreaktorstufe oder von einer Stufe zur nächsten in Richtung der Reaktionsmischungsströmung selektiv variiert werden kann. Ein weniger aktiver Katalysator (z. B. ein nur aus Kohlenstoff bestehender Katalysator) kann zum Beispiel im Aufwärtsstromteil einer Festbettreaktorstufe oder in den vorderen Stufen eines mehrstufigen Festbettreaktorsystems verteilt werden und ein aktiverer Katalysator (z. B. ein Katalysator mit tiefenreduziertem Edelmetall auf Kohlenstoff) kann im Abwärtsstromteil einer Festbettreaktorstufe oder den nachfolgenden Stufen eines mehrstufigen System verteilt werden. Alternativ kann das Festbett eine Kombination von Oxidationskatalysatorkörpern und andere Mittel zur Förderung der Gas/Flüssigkeits-Massenübertragung umfassen, wie Ringe, Sattelkörper oder strukturierte Füllungen. Die Ringe, Sattelkörper oder strukturierten Füllungen fungieren als Verdünnungsmittel für den Katalysator, indem sie die Aktivität des Katalysatorbetts modulieren. Auf diese Weise kann das Katalysatorbett in Richtung der Flüssigkeitsströmung in Abhängigkeit von der Veränderung der Oberfläche der Katalysatorkörper verändert werden, verglichen mit der Oberfläche der inerten Füllung. Eine solche Veränderung der Katalysatoraktivität dient dazu, den Konzentrationsabfall des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in der Reaktionsmischung auszugleichen und gleichzeitig die Katalysatorkosten und die Edelmetallverluste aus dem Verfahren zu verringern.

[0219] Die Neigung der Festbettreaktoren infolge der Pfropfströmungseigenschaften niedrigere Konzentrationen an unerwünschten Nebenprodukten zu erzeugen, kann durch Verwendung eines Verhältnisses von wirksamer Katalysatoroberfläche zur Flüssigkeit im Arbeitsvolumen, welches beträchtlich größer ist als das in typischen Reaktoren mit Rückvermischung (d. h. gut gemischten Reaktoren), erhöht werden. Die Notwendigkeit die Reaktionsmischung zu kühlen, um die Bildung von Verunreinigungen zu verringern kann durch Verwendung eines solchen Verhältnisses in der Tat verringert werden. Dies beruht auf der Tatsache, dass die große wirksame Katalysatoroberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und folglich die Verweilzeit der Flüssigkeit verkürzt. Die verkürzte Verweilzeit tendiert wiederum dazu, die Bildung von Verunreinigungen, welche durch homogene Reaktionen gebildet werden, insbesondere N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin zu vermindern. Bei dieser Ausführungsform beträgt das Verhältnis der Katalysator-BET-Oberfläche zum Flüssigkeitsvolumen (Betriebsinhalt) im Arbeitsvolumen des Festbettreaktors vorzugsweise mindestens etwa 3 m^2/cm^3, weiter vorzugsweise etwa 100 bis etwa 6000 m^2/cm^3 und sogar weiter vorzugsweise etwa 200 bis etwa 2000 m^2/cm^3. Bei manchen Anwendungen kann eine Katalysator-BET-Oberfläche zum flüssigen Betriebsinhalt des Reaktors am meisten vorzugsweise im Bereich von etwa 400 bis etwa 1500 m^2/cm^3 liegen. Das volumetrische Volumen zum Gesamtbettvolumen im Festbett liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,7. Bei bestimmten Ausführungsformen kann es die niedrige Flüssigkeitsverweilzeit und das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen vorteilhaft machen, einen Festbettreaktor in einem relativ hohen Temperaturbereich, z. B. 150°C, zu betreiben, wobei die integrierte mittlere Temperatur der flüssigen Phase über den Flüssigkeitsströmungsweg im primären Festbett zwischen etwa 80°C und etwa 130°C, vorzugsweise 105°C bis 120°C liegt.

[0220] Ein Festbettreaktor kann in Übereinstimmung mit der Erfindung mit einem hohen Durchsatz betrieben werde, vorausgesetzt, dass eine angemessene Wärmeübertragungskapazität bereitgestellt wird, wie zum Beispiel in Fig. 8 abgebildet oder hierin nachstehend beschrieben ist. Ein Festbettreaktor kann im Allgemeinen mit einer stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit zwischen etwa 0,5 h^{-1} und etwa 20 h^{-1} betrieben werden, berechnet auf der Grundlage des Katalysatorbettgesamtvolumens bei N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstratumwandlungen von mehr als 50%. Höhere Umwandlungen von mehr als 95% oder 98%, können bei stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeiten im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 5 h^{-1} erzielt werden. Die stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit beruht selbstverständlich auf dem gesamten Flüssigphaseneinspeisestrom. In dem in Fig. 8 abgebildeten Reaktionssystem umfasst der Flüssigphaseneinspeisestrom folglich sowohl den kombinierten Einlassstrom, welcher durch Mischen des wässrigen Einspeisemischungsstroms mit dem Rezirkulationsstrom erzeugt wird, als auch irgendeinen anderen Rücklaufstrom oder einen Querflussstrom, welche in Übereinstimmung mit einem speziellen Vefahrensfließbild in einen Festbettreaktor eingeführt werden können. Auf der Basis dieser stündlichen Raumgeschwindigkeiten, verbunden mit den vorstehend erörterten Umwandlungen, wurde festgestellt, dass ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in einem einzelnen Festbettreaktor mit Produktivitäten im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 4, weiter vorzugsweise von etwa 0,2 bis etwa 2 gMol/1 h N-(Phosphonomethyl)glycin pro Pfund wässrige Reaktionsmi-

schung erzeugt.

[0221] In Festbettreaktoren verwendete Katalysatoren können, wie vorstehend beschrieben, eine Vielfalt von Formen annehmen, einschließend sowohl Pelletträger als auch monolithische Träger. Es ist, wie in Fig. 8 dargestellt, allgemein bevorzugt, dass der im Festbett **501** enthaltende Oxidationskatalysator in Form von Pellets vorliegt (z. B. der vorstehend beschriebene tiefenreduzierte Katalysator, welcher einen Pelletträger mit einem darauf abgeschiedenes Edelmetall umfasst). Solche Pelletkatalysatoren besitzen typischerweise eine Teilchengröße von etwa 1 mm bis etwa 10 mm auf, weiter vorzugsweise von etwa 1,5 bis 5 mm. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Edelmetallbeladung bei einem Katalysator vom Typ Edelmetall auf Kohlenstoff, welcher in einem Festbett verwendet wird, verglichen mit der Beladung eines Katalysators zur Verwendung in einem Ausschlämmungsreaktor, relativ niedrig sein kann. Der wirksame Betrieb eines Festbetts ist zum Beispiel durch Verwendung eines Katalysators mit 2 Gew.-% auf Kohlenstoff bei einem Verhältnis von 200 bis 2000 m^2/cm^3 BET-Oberfläche zu dem vorstehend aufgeführten flüssigen Betriebsvolumen gezeigt worden. Generell kann eine Beladung kleiner als 35 Gew.-% zufrieden stellend sein. Umfasst der Katalysator Platin auf Kohlenstoff, kann die Platinbeladung auf dem Katalysator weniger als 70% derjenigen Ladung betragen, welche erforderlich ist, um eine äquivalente Produktivität in Pfund N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt pro Stunde und Pfund Katalysator bei gleicher Temperatur in einem kontinuierlichen Rührbehälterreaktor unter Verwendung eines Aufschlämmungskatalysators aus Platin auf Kohlenstoff-Basis vorzusehen.

[0222] Es ist in einem Festbettreaktor schwierig über längere Zeit eine konstante Katalysatoraktivität und -selektivität aufrechtzuerhalten. Unter Umständen fällt die Aktivität und Selektivität des Katalysators auf ein unannehmbares Niveau ab, so dass das Reaktorsystem abgeschaltet werden muss, um den Ersatz und/oder die Reaktivierung des Katalysators zu ermöglichen. Dies ist verglichen mit einem kontinuierlichen Reaktorsystem ein Nachteil, welches einen oder mehrere der vorstehend beschriebenen Rührbehälterreaktoren einschließt, wo der Ersatz und/oder die Reaktivierung des Katalysators erfolgen kann, während das Reaktorsystem in Betrieb bleibt. Das Problem der Katalysatorentfernung und -rückgewinnung kann gelöst werden, indem Zwei Festbettreaktoren vorgesehen werden, welche entgegen dem Rest des Reaktorsystems parallel geschaltet sind und wechselseitig betrieben werden. Der Katalysator kann aus dem Reaktor, welcher außer Betrieb ist entfernt und durch frischen Katalysator ersetzt werden, oder die Katalysatorreaktivierung kann in dem Reaktor in situ erfolgen, welcher nicht angeschlossen ist.

[0223] In Übereinstimmung mit einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Oxidation des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in einem Wirbelbettkreislaufreaktor unter Verwendung eines teilchenförmigen heterogenen Katalysators, vorzugsweise dem vorstehend beschriebenen teilchenförmigen tiefenreduzierten Katalysator. Ein Wirbelbettkreislaufreaktor sorgt typischerweise für einen größeren Massenübergangskoeffizienten als ein Rührbehälterreaktor und kann in einer Weise betrieben werden. die den teilchenförmigen Katalysator im Wesentlichen innerhalb der Oxidationsreaktionszone derart zurückhält, dass ein Katalysatorfilter oder eine andere Katalysatortrennvorrichtung überhaupt nicht benötigt wird oder wenigstens in geringerer Größe und geringeren Anforderungen an die Dekompression. Fig. 9 gibt ein Beispiel eines Wirbelbettkreislaufreaktors **400** mit einer darin definierten Oxidationsreaktionszone wieder. Ein das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfassender wässriger Einspeisestrom **401** wird oben in den Einlass **403** der Einspeiseröhre **405** gepumpt und in der Nähe des Bodens des Reaktors in das flüssige Reaktionsmedium **406** in Kontakt mit den Katalysatorteilchen **407** ausgestoßen. Durch die Reaktionsmischung kann durch eine Düse **409** am Boden des Reaktors **400** ein O_2-haltiges Gas durchgeperlt werden. Die Reaktionslösung **412** wird über eine Überlauföffnung **411** abgezogen und der CO_2-haltige Dampf wird durch das Oberteil des Reaktors abgelüftet. Der Reaktor weist eine Reaktionsmischungszirkulationsabzugsöffnung **413** auf, welche reichlich oberhalb der Ausstoßmündung der Einspeiseröhre **405** aber unterhalb der Überlauföffnung **411** angeordnet ist. Die Reaktionsmischung mit dem darin suspendierten teilchenförmigen Katalysator wird über die Öffnung **413** abgezogen, zur Abführung der Reaktionswärme über einen externen Kreislauf **420** durch einen Wärmetauscher **421** zirkuliert und dann mit dem Einspeisestrom **401** zur Wiedereinspeisung in den Reaktor über die Einspeiseröhre **405** kombiniert. Hält man im Kreislauf **420** eine hohe Zirkulationsrate aufrecht, verglichen mit der Einspeiseergänzung **401** und zieht die Reaktionslösung **412** ab, bildet sich in einer unteren Region der Oxidationsreaktionszone eine Aufwärtsstromgeschwindigkeit aus, insbesondere unterhalb der Öffnung **413**, welche viel höher ist als die Aufwärtsstromgeschwindigkeit im oberen Dekantationsbereich, im Allgemeinen oberhalb der Öffnung **413** der Oxidationsreaktionszone. Die Größe der Ausrüstung wird so ausgelegt und der Rezikulationsfluss so gesteuert, dass die Aufwärtsstromgeschwindigkeit in der unteren Aufschlämmungsregion reichlich über der Sedimentationsgeschwindigkeit der Katalysatorteilchen **407** liegt und daher für die Aufrechterhaltung des Katalysators in Suspension (d. h. Rückhaltung) im Reaktionsmedium innerhalb der Aufschlämmungsregion wirksam ist. Die Aufwärtsgeschwindigkeit in der Dekantationsregion oberhalb der Öffnung **413** liegt reichlich unterhalb der Sedimentationsgeschwindigkeit der Katalysatorteilchen **407**,

was die Abtrennung eines relativ klaren Reaktionslösungsdekantats **412** ermöglicht, welches durch die Öffnung **411** austritt. Die Größe der in einem. wie in Fig. 9 dargestellten Reaktor, verwendeten Katalysator-teilchen **407** beträgt etwa 200 µm bis etwa 1000 µm. Kleinere Katalysatorteilchen, welche zum Beispiel bei der Inbetriebnahme in das Dekantat **412** eingeschlossen werden können, können mit einem Klärfilter (nicht dargestellt) entfernt werden. Der Aufschlämmungskatalysator wird folglich im Reaktor gehalten, was die Notwendigkeit der Filtration erübrigt, oder wenigsten eines Filters, welches die Kapazität besitzt, den Katalysator mit einer Geschwindigkeit zu entfernen, wie sie erforderlich wäre, wenn die Katalysatorkonzentration in der stromaufwärts fließenden Reaktionslösung **412** mit der Konzentration in der Aufschlämmungsregion vergleichbar wäre.

[0224] Zur Entfernung des Katalysators kann der zirkulierende Wirbelbettreaktor auch einen Katalysatortrennkreislauf **414** einschließen, wie in Fig. 9 dargestellt. In diesem Kreislauf wird ein Aufschlämmungsnebenstrom aus der Öffnung **415** in der Aufschlämmungsregion der Reaktionszone abgezweigt und zur Entfernung des Katalysators **418** durch einen Katalysatorfilter **417** geleitet. Der filtrierten Reaktionslösung kann frischer Katalysator **419** zugesetzt werden, welcher der Einfachheit halber zum Reaktor durch Mischen mit dem frischen Einspeisestrom **401** und dem Rezirkulationsstrom **420** in die Einspeiseröhre **403** zurückgeführt wird. Der Katalysatortrennkreislauf **414** kann je nach Bedarf (wenn z. B. die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators abgenommen hat) kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden und erübrigt die Notwendigkeit den Reaktor für den Ersatz des teilchenförmigen Katalysators periodisch abzuschalten. Die Kapazität des Katalysatorfilters **417** braucht jedoch bei weitem nicht so groß zu sein wie die Filter, welche zur Abtrennung des Katalysators aus der Reaktionsaufschlämmung verwendet werden, die aus einen, wie vorstehend beschriebenen Rührbehälterreaktor austritt. Folglich können beträchtliche Einsparungen bei Kapital-, Betriebs- und Wartungskosten verwirklicht werden.

[0225] An dem in Fig. 9 dargestellten Wirbelbettreaktor **400** können verschiedene Änderungen vorgenommen werden. So kann zum Beispiel anstatt das O_2-haltige Gas vom Boden des Reaktors **400** aus durch die Reaktionsmischung durchzuperlen, eine Düse im Kopf des Reaktors vorgehen werden, ähnlich der in Fig. 7 dargestellten, durch die sowohl der wässrige Einspeisestrom **406** als auch das O_2-haltige Gas kombiniert und in die Reaktionsmischung abgegeben werden. Alternativ kann für die Zirkulation der Reaktionsmischung, welche den teilchenförmigen Katalysator enthält ein Rührflügel vorgesehen werden, welcher in der Einspeiseröhre **405** in einer Weise rotiert, dass er die Reaktionsmischung durch die Einspeiseröhre nach unten in den unteren Bereich der Oxidationsreaktionszone zieht. Weiterhin kann der Katalysatortrennkreislauf **414** wahlweise in den Wäremeübertragungszirkulationskreiselauf **420** integriert werden. Die Oxidationsreaktionsbedingungen und Betriebsparameter für einen Wirbelbettreaktor sind jenen ähnlich, welche vorstehend für Oxidationsreaktionszonen beschrieben wurden, welche von einem Rührbehälterreaktor bereitgestellt werden.

[0226] Eine noch andere alternative Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 10 dargestellt, worin die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat zum N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt in einem mehrteiligen Reaktorsystem erfolgt, welches eine Vielfalt von Reaktoren **800A**, **800B**, **800C**, ... **800n** umfasst, in dem sich die Reaktionsmischung nacheinander von einem Reaktor zum nächsten Reaktor in der Reihe fortbewegt. Die primäre Einspeisemischung **814**, die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, wird in den Reaktor **800A** eingespeist und die Ergänzungseinspeisemischung wird in parallele Komponenteneinspeiseströme **802B**, **802C**, **802D**, ... **802n** aufgeteilt, welche auf die Reihe von Reaktoren aufgeteilt werden. Jeder Reaktor erhält einen Anteil an der Sauerstoffversorgung oder eines anderen oxidierenden Mittels über die Einspeiseleitungen **804A**, **804B**, **804C**, ... **804n**. Wahlweise wird ein Wärmetauscher **806A**, **806B**, **806C** etc. zwischen dem jeweils vorangehenden Reaktor und dem unmittelbar folgenden Reaktor dazwischengeschaltet, um die Reaktionswärme aus der Reaktionszwischenmischung **810A**, **810B**, **810C** etc. abzuführen, welche aus dem unmittelbar vorausgehenden Reaktor **800A**, **800B**, **800C** etc. austritt, was es ermöglicht, jeden Reaktor auf Wunsch adiabatisch zu betreiben. Alternativ kann zu jedem Reaktor ein gekühlter Rezikulationsstrom **808A**, **808B**, **808C**, **808D** etc. zurückgeführt werden, um die exotherme Reaktionswärme abzuführen und für die Kühlung der Reaktionsmischung im Reaktor zu sorgen. In jedem der auf den ersten Reaktor **800A** folgenden Reihe von Reaktoren besteht der kombinierte Einlassstrom **812B**, **812C**, **812D**, ... **812n** aus einer Kombination der Einspeisesstromkomponente **802B**, **802C**, **802D** etc. der Reaktionszwischenproduktmischung, welche aus dem unmittelbar vorhergehenden Reaktor **810A**, **810B**, **810C** etc. austritt, minus irgendwelcher Rezirkulationen **808A**, **808B**, **808C**, **808D** etc. und irgendwelcher Rezirkulationsströme **808B**, **808C**, **808D** etc. Jeder der Reaktoren **800A**, **800B** etc. kann irgendeine der hierin beschriebenen Konfigurationen annehmen, liegt jedoch vorzugsweise in Form eines Reaktors vor, in dem der Katalysator zurückgehalten wird (z. B. in einem Festbett- oder Wirbelbettreaktor). Das Reaktionsendprodukt **810n** wird aus der letzten Reaktionszone **800n** der Reaktionszonenreihe abgezogen.

[0227] Jeder Einspeisestrom **802B**, **802C** etc. der Komponenten eines mehrteiligen Reaktorsystems kann

hochkonzentriert sein, wodurch er zu einer hohen Produktivität des Verfahren beiträgt. Es können in der Tat Komponenteneinspeiseströme verwendet werden, welche Komponenteneinspeiseströme aus dichten Aufschlämmungen oder Pasten von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfassen. In jedem auf den ersten Reaktor **800A** folgenden Reaktor (z. B.

[0228] Reaktor **800B**) kann eine Aufschlämmung oder Paste der Komponenteneinspeisemischung eingeführt werden, obwohl insbesondere im Fall von Festbettreaktoren bevorzugt ist, dass die Kombination aus der Einspeisezusammensetzung der Komponente **802B**, die Einspeiserate der Komponente **802B**, die Zusammensetzung und Strömungsrate der Zwischenproduktreaktionsmischung **810A**, welche aus dem unmittelbar vorangehenden Reaktor **800A** austritt (minus irgendeiner Rezirkulation **808A**), irgendeine Rezirkulation **808B** von Zwischenreaktionsproduktmischung aus dem Reaktor **800B** so ist, dass der kombinierte Einlassstrom **812B** im Wesentlichen frei von Substratfeststoffen oder Feststoffen von N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt ist. Es wird jedoch für den Fachmann selbstverständlich sein, das bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung die Komponenteneinspeise- und Zwischenproduktreaktionsmischungen durchgehend in Aufschlämmungsform vorliegen, wenn der Oxidationskatalysator ein homogener Katalysator ist oder wenn ein monolithischer Katalysator verwendet wird, wie ein Festbett in Honigwabenform.

[0229] Obwohl sowohl ein zusätzlicher Komponenteneinspeisestrom **802B**, **802C** etc. als auch ein Oxidationsmittel vorzugsweise in jede der auf die erste Reaktionszone folgende Reihe von Reaktionszonen **800B**, **800C** etc. eingeführt wird, kann es bei einer besonderen Anwendung selbstverständlich notwendig oder erwünscht sein, nur einige, aber nicht alle, der nachfolgenden Reaktionszonen mit einer Reaktionsmischung der Komponenten zu versorgen. In manchen Fällen muss es nicht erforderlich sein alle Reaktionszonen mit Sauerstoff zu versorgen, obwohl in den meisten Fällen die Zufuhr von Oxidationsmittel zu jeder Zone bevorzugt ist.

[0230] Das Festbett und die Aufführungsformen zur verteilten Einspeisung der Erfindung sind in einzigartiger Weise für die Umwandlung von wasserlöslichen Salzen der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in wasserlösliche Salze von N-(Phosphonomethyl)glycin geeignet. Wegen der allgemein hohen Löslichkeit von Alkalimetall- und Aminsalzen, z. B. Kalium-, Ammonium-, Isopropylamin- und Alkanolaminsalze, sowohl der Substratsäure als auch der Produktsäure, kann entweder ein Festbett oder ein Rührbehälterreaktor bei viel höheren Substrat- und Produktkonzentrationen betrieben werden, als dies bei Säureverfahren machbar ist, bei denen die Produktivität durch die relativ geringe Löslichkeit eingeschränkt ist. Im Fall von Salzen kann ein Festbettverfahren in der Tat besonders vorteilhaft sein, weil es weder zur Entfernung kristalliner Produkte noch zur Entfernung von Katalysatoren ohne die Notwendigkeit irgendwelcher Filtrations- oder Zentrifugiervorgänge betrieben werden kann. Eine N-(Phosphonomethyl)glycinsalzlösung kann mit verschiedenen Streckmitteln formuliert werden, wie sie bei der kommerziellen Anwendung von N-(Phosphonomethyl)glycin üblicherweise verwendet werden, so dass es mit minimaler Weiterverarbeitung löslich ist. Um die gewünschten Konzentrate für den Handel herzustellen sind nur mäßige Konzentrierungschritte erforderlich. Eine umfangreiche Abtrennung von Verunreinigungen muss nicht erforderlich sein.

[0231] Ein Rührbehälterreaktionssystem, insbesondere ein kontinuierliches Rührbehälterreaktionssystem, kann wegen der höheren Reaktionswärme, welche mit der Oxidation hoher Substratkonzentrationen verbunden ist und der begleitenden exothermen Oxidation relativ großer Anteile von C_1-Nebenprodukten, wie Formaldehyd und Ameisensäure, bei der Synthese von Salzen vorteilhaft sein. Ein kontinuierlicher Rührbehälterreaktor bietet gegenüber einem Chargenreaktor bei der Verwendung der Reaktionswärme zum Vorheizen der wässrigen Einspeisung in den Reaktor beträchtliche Vorteile. Kombinationen aus einem primären kontinuierlichen Rührbehälter zur die anfängliche Umwandlung mit einem Festbettreaktor zur Fertigbehandlung können ebenfalls von Vorteil sein.

[0232] Ein Festbett, hauptsächlich ein Pfropfströmungsreaktor, bietet nichtsdestoweniger besondere Vorteile, insbesondere wo das Katalysatorbett Edelmetall auf Kohlenstoff umfasst, weil der Pfropfströmungsbetrieb dazu dient, die Oxidation von C_1-Nebenprodukten zu fördern, eine Reaktion, welche hauptsächlich nach 1. Ordnung in Bezug auf das C_1-Substrat verläuft. Aus dem gleichen Grund verschlimmert jedoch die Pfropfströmung die hohe Wärmebelastung, welche mit der Oxidation einer wässrigen Einspeisemischung verbunden ist, welche eine hohe Konzentration Substratsalz enthält. Obwohl das Rezirkulationssystem von **Fig. 8** verwendet werden kann, um einen angemessenen Wärmeübergang einzustellen, weist es eine ungünstige Auswirkung auf die Kinetik der Abbaus von Formaldehyd und Ameisensäure auf, selbst wenn je nach Rezirkulationsrate die Auswirkung auf den C_1-Abbau gegenüber einem Reaktor mit vollständiger Rückvermischung überlegen bleibt.

[0233] In manchen Fällen kann es demzufolge vorteilhaft sein, die Oxidationsreaktion in einem Reaktionssys-

tem durchzuführen, in dem das Festbett durch indirekten Wärmeübergang auf eine Kühlflüssigkeit gekühlt wird, umfassend einen Wärmeübergang oder eine Prozessflüssigkeit, welche durch eine Leitung innerhalb eines oder in Kontakt mit einem Katalysatorbett strömt. Das Festbett kann zum Beispiel mantel- oder rohrseitige in einem Rohrbündelwärmetauscher angeordnet sein, wobei die Kühlflüssigkeit durch die andere Seite des Austauschers geleitet wird. Bei einer solchen Ausführungsform kann das Festbett Mehrkomponentenbetten umfassen, welche in den Rohren des Wärmetauschers getrennt angeordnet sind, wobei die wässrige Einspeisemischung und das Oxidationsmittel zwischen den Komponentenbetten verteilt sind und die Kühlflüssigkeit durch die Mantelseite des Wärmetauschers strömt. Bei einer alternativen Ausführungsform kann das Festbett innerhalb des Mantels des Wärmetauschers enthalten sein, wobei auf der Mantelseite wahlweise Leitbleche verwendet werden können, um im Wesentlichen eine Pfropfströmung der flüssigen Phase durch das Bett sicherzustellen.

[0234] Alternativ können in einer Reihe von Reaktoren, welche durch Wärmetauscher zur Kühlung der Zwischenproduktreaktionslösung getrennt sind, Salze von N-(Phosphonomethyl)glycin hergestellt werden, wie vorstehend beschrieben. Das aufgeteilte Einspeisereaktionssystem von **Fig. 10** kann beim Umgang mit der bei der Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiesigsäuresalzen zu N-(Phosphonomethyl)glycinsalzen erzeugte Wärme, besonders vorteilhaft sein. Wie bemerkt können besonders hohe Umsätze erzielt werden, wenn sowohl das Substrat als auch das Produkt wasserlösliche Salze sind. Wenn zum Beispiel die wässrige Einspeisemischung mindestens etwa 15 Gew.-% Substratsalz enthält, kann das Endreaktionsgemisch mindestens etwa 12 Gew.-% wasserlösliches Produktsalz enthalten; Wenn die wässrige Einspeisemischung mindestens etwa 25 Gew.-% wasserlösliches Substratsalz enthält, kann die Oxidationsreaktionsendmischung mindestens etwa 20 Gew.-% wasserlösliches Produktsalz enthalten; Und wenn die wässrige Einspeisemischung mindestens etwa 35 Gew.-% wasserlösliches Substratsalz enthält, kann die Oxidationsreaktionsendmischung mindestens 28 Gew.-% wasserlösliches Produktsalz enthalten, alle bezogen auf Säureäquivalentbasis. Es können in der Tat hohe Produktsalzkonzentrationen von über 35%, vorzugsweise von über 40% oder sogar 50 Gew.-% realisiert werden. Das Reaktionsendprodukt kann, wie vorstehend beschrieben, die in einem einzelnen Reaktor erhaltene primäre Reaktionsmischung, die primäre Produktfraktion aus einem einzelnen Festbettsystem mit Rückführung, wie in **Fig. 8** abgebildet, oder der Ablauf aus dem letzten von einer Reihe von Reaktoren sein, wie vorstehend weiter beschrieben.

[0235] Das Reaktionsendprodukt wird weiter konzentriert, indem ihm Wasser entzogen wird. Die Reaktionsendmischung kann zum Beispiel in eine Schnellverdampfungszone eingeführt werden, worin der Druck niedriger ist als der Dampfdruck der Oxidationsendmischung bei der Temperatur, bei der sie im Reaktor oder im letzten einer Reihe von Reaktoren vorliegt. Es kann aus dem Reaktionsendprodukt mit einem relativ geringen Energieaufwand genügend Wasser entzogen werden, um eine konzentrierte Lösung herzustellen, welche mindestens etwa 40 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes von N-(Phosphonomethyl)glycin auf Säureäquivalentbasis enthält.

[0236] Die Konzentration an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt im Oxidationsreaktionsmischungsablauf, welcher aus dem Reaktorsystem der vorliegenden Erfindung austritt, kann 40 Gew.-% oder mehr betragen. Die N-(Phosphonomethyl)glycinkonzentration beträgt vorzugsweise etwa 5 bis etwa 40%, weiter vorzugsweise etwa 8 bis etwa 30% und noch weiter vorzugsweise etwa 9 bis etwa 15%. Die Formaldehydkonzentration in der Produktmischung beträgt vorzugsweise weniger als etwa 5000 ppm, weiter vorzugsweise weniger als etwa 4000 ppm, noch weiter vorzugsweise weniger als 2800 ppm des Gewichts und sogar noch weiter vorzugsweise weniger als etwa 1500 ppm. Die Ameisensäurekonzentration in der Produktmischung beträgt vorzugsweise weniger als etwa 12.000 ppm, weiter vorzugsweise weniger als etwa 4000 ppm, noch weiter vorzugsweise weniger als 2000 ppm des Gewichts und sogar noch weiter vorzugsweise weniger als etwa 1500 ppm. Die Konzentrationen der Aminomethylphosphonsäure (AMPA), N-Methylaminomethylphosphonsäure (MAMPA), N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin(NMG) in der Produktmischung werden auf jeweils weniger als 9000 ppm eingestellt, können üblicherweise auf weniger als 4500 ppm eingestellt und oft unterhalb von 1500 ppm gehalten werden. Diese Nebenproduktkonzentrationen beruhen selbstverständlich auf einem Betrieb mit einem einmaligen Durchgang, bei dem die einzige Einspeisung in das Reaktorsystem eine wässrige Mischung ist, welche N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure oder deren Salz ist, wie es bei der Phosphonomethylierung von Iminodiessigsäure erhalten wird. Wird irgendein Rücklaufstrom in das Reaktorsystem eingeführt, wie das Dekantat aus einem, wie nachstehend beschriebenen, adiabatischen Kristallisator, tendiert die damit verbundene Rezyklisierung von Nebenprodukten dazu, den Nebenproduktgehalt der Reaktionsproduktmischung zu erhöhen.

Reinigung und/oder Konzentrierung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts

[0237] Ein anderer Aspekt dieser Erfindung betrifft die Reinigung und/oder Konzentrierung des im Oxidationsreaktionsmischungsablauf erhaltenen N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Die verschiedenen Verbesserungen bei der Gewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts durch die vorliegende Erfindung findet breite Anwendung und kann zum Beispiel bei der Gewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts aus der Reaktionsmischung verwendete werden, welche durch die hierin beschriebenen, verschiedenen kontinuierlichen Oxidationsreaktorsysteme erzeugt werden. Dieser weitere Aspekt der vorliegenden Erfindung ist jedoch nicht auf solche Anwendungen oder die Verwendung in Zusammenhang mit kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystemen allgemein beschränkt. Wie für den Fachmann ersichtlich, können die hierin aufgeführten Konzepte vorteilhaft zur Gewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts ebenso gut auf Oxidationsreaktionsmischungsabläufe anderer Reaktorsysteme angewendet werden.

[0238] Die Reaktionsmischung enthält normalerweise neben dem gewünschten N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt Wasser und verschiedene Verunreinigungen. Diese Verunreinigungen können zum Beispiel einschließen: verschiedene Nebenprodukte und nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien wie nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, N-Formyl-N-(phosphonomethyl)glycin, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Hexamethylentetramin, Aminomethylphosphonsäure, N-Methylaminomethylphosphonsäure, Formaldehyd, Ameisensäure und dergleichen. Der Wert des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts verlangt normalerweise eine maximale Gewinnung des Produkts aus der Reaktionsmischung und sorgt oft für Anreiz zum Rezyklieren wenigstens eines Teils des Produkts der ausgearmten Reaktionsmischung zur/zu den Oxidationsreaktionszone(n) zur weiteren Umwandlung von nicht umgesetztem Substrat und Gewinnung von nicht isoliertem Produkt.

[0239] Wirtschaftliche Überlegungen bedingen manchmal auch, dass die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts in kommerziell verkauften Mischungen wesentlich höher sein müssen, als die Konzentrationen in den Reaktionsmischungen, die typischerweise bei Verwendung der vorstehend beschriebenen Oxidationsreaktionssysteme gebildet werden, insbesondere, wenn das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt für landwirtschaftliche Zwecke verwendet wird. Wird zum Beispiel ein heterogener Katalysator zur Herstellung der freien Säure des N-(Phosphonomethyl)glycins bei den weiter bevorzugten Betriebstemperaturen (d. h. von etwa 95 bis etwa 105°C) hergestellt, beträgt die Maximalkonzentration des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts in der Reaktionsmischung vorzugsweise nicht mehr als etwa 9 Gew.-% um in Lösung zu bleiben. Manchmal ist es jedoch erwünscht, dass handelsübliche Mischungen eine N-(Phosphonomethyl)glycinkonzentration besitzen, welche deutlich größer ist.

[0240] Nachdem das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt gebildet und sofern erforderlich vom Katalysator getrennt worden ist, ist es folglich typischerweise vorzuziehen das Produkt zu konzentrieren und das Produkt von den verschiedenen Verunreinigungen in der Reaktionsmischung zu trennen.

[0241] Smith beschreibt (in US-A 5,087,740) ein Verfahren zur Reinigung und Konzentrierung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Smith legt das Durchleiten einer Reaktionsmischung, welche N-(Phosphonomethyl)glycin enthält, durch eine erste Ionenaustauscherharzsäule offen, um Verunreinigungen zu entfernen, die stärker sauer sind als N-(Phosphonomethyl)glycin, das Durchleiten des Ablaufs aus der ersten Ionenaustauscherharzsäule durch eines zweite Ionenaustauscherharzsäule, welche das N-(Phosphonomethyl)glycin adsorbiert und die Gewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycins durch Durchleiten einer Base oder einer starken Mineralsäure durch die zweite Ionenaustauscherharzsäule offen.

[0242] Viele andere Methoden zur Reinigung und Konzentrierung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts schließen eine Kristallisationsstufe ein, wobei das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt kristallisiert wird, um es wenigstens von einem Teil der restlichen Reaktionsmischung zu trennen.

[0243] Die in Fig. 11–Fig. 14A dargestellten und nachstehend beschriebenen Produktgewinnungsverfahren finden insbesondere bei der Konzentrierung und Gewinnung von Produkten aus Oxidationsreaktionsmischungen Anwendung, welche N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt enthalten, welches der Kristallisation unterworfen werden kann, und insbesondere bei jenen, welche die freie Säure von N-(Phosphonomethyl)glycin enthalten. Die konzentrierte freie Säure von N-(Phosphonomethyl)glycin wird typischerweise zur Herstellung anderer N-(Phosphonomethyl)glycinprodukte verwendet, wie den vorstehend beschriebenen.

[0244] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird mindestens ein Teil der Reaktionsendmischung (vorzugsweise ohne irgendeinen Katalysator und insbesondere ohne irgendeinen heterogenen Kata-

lysator oder eines homogenen Katalysators, der gemeinsam mit dem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt kristallisiert) in einen nicht-adiabatischen, mit Wärme betriebenen Verdampfungskristallisator eingeführt, in dem die Oxidationsreaktionsmischung mit Wärme beaufschlagt wird, um aus der Reaktionsmischung Wasser zu verdampfen und dadurch das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu konzentrieren und zu kristallisieren. Die im nicht-adiabatischen Kristallisator verwendete Wärme stammt normalerweise aus Dampf. Im nicht-adiabatischen Kristallisationssystem wird vorzugsweise mindestens etwa 30%, weiter vorzugsweise mindestens etwa 50%, sogar weiter vorzugsweise etwa 80% bis etwa 100%, sogar noch weiter vorzugsweise etwa 90% bis beinahe 100% des Wassers der Reaktionsmischung verdampft. Die Verdampfungskristallisation ist besonders vorteilhaft, weil sie das Produkt auch von niedermolekularen Verunreinigungen trennt, wovon hauptsächlich Formaldehyd und Ameisensäure zu nennen sind, welche dazu neigen zusammen mit Wasser aus der Reaktionsmischung zu verdampfen.

[0245] Der Druck im wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator beträgt vorzugsweise nicht mehr als etwa 6,9 kPa bis etwa 69,0 kPa (1 bis etwa 10 psia), sogar weiter vorzugsweise etwa 6,9 kPa bis etwa 34,5 kPa (1 bis etwa 5 psia, sogar noch weiter vorzugsweise etwa 13,8 kPa bis etwa 20,7 kPa (2 bis etwa 3 psia) und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 18,3 kPa (2,8 psia). Die Betriebstemperatur des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators beträgt vorzugsweise nicht mehr als 80°C, weiter vorzugsweise etwa 40°C bis etwa 80°C, sogar weiter vorzugsweise etwa 50°C bis etwa 70°C und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 60°C.

[0246] Fig. 11 zeigt ein Beispiel eines Systems, das einen Verdampfungskristallisator einsetzt. Eine wässrige Einspeisung **201**, welche ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, wird in ein Oxidationsreaktorsystem **203** eingeführt, welches eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) umfasst, worin das Substrat oxidiert wird, um eine Oxidationsreaktionsmischung **205** zu bilden, welche N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst. In Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13 und Fig. 14 sind Einzelheiten des Oxidationsreaktorsystems, einschließend Katalysatortrenn- und -rezyklisierungsmechanismen (z. B. Katalysatorfilter, Katalysatorvorratsbehälter, Vorfilterspülbehälter und dergleichen), welche vorliegen können, weggelassen, wobei die aus dem Reaktorsystem abgezogene Oxidationsreaktionsmischung je nach der/den eingesetzten spezifischen Reaktorkonfiguration(en) selbstverständlich, wie erforderlich, vom Katalysator befreit worden ist. Die Oxidationsreaktionsmischung **205** kann wahlweise durch einen Vorkristallisationsentlüftungsbehälter **206** geleitet werden. Der Vorkristallisationsentlüftungsbehälter **206** erniedrigt den Druck über dem Reaktionsgemisch **205** bis zu einem gewissen Grad und veranlasst gelöstes CO_2 aus der Mischung zu entweichen und aus dem Behälter abgelüftet zu werden. In den Vorkristallisationsentlüftungsbehälter **206** kann eine Sauerstoffquelle (z. B. ein O_2-haltiges Gas) eingeleitet werden, um sowohl das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in der Reaktionsmischung als auch die in der Reaktionsmischung **205** vorliegenden Nebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure weiter zu oxidieren, welche in der/den Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **203** nicht oxidiert worden sind. Auf diese Weise fungiert der Vorkristallisationsentlüftungbehälter als eine dem Reaktorsystem **203** nachgeschaltete Oxidationsreaktionszone.

[0247] Im wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator **207** wird dann ein Verdampfungskristallisatoreinspeisestrom **239** eingeführt, in dem Wärme auf den Verdampfungskristallisatoreinspeisestrom **239** übertragen wird, um Wasser (und niedermolekulare Verunreinigungen wie Formaldehyd und Ameisensäure) zu verdampfen und den nicht-adiabatischen Kristallisatorüberkopfdampfstrom **209** zu bilden. Ein großer Anteil des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts fällt aus (typischerweise etwa 50% bis etwa 60% auf Durchflussbasis), um eine Verdampfungskristallisationsaufschlämmung **211** zu bilden. Die Aufschlämmung **211** wird aus dem nicht-adiabatischen Kristallisator **207** abgezogen und in ein Hydrozyklon (oder eine Serie von Hydrozyklone) **213** eingeführt, welches eine konzentrierte, an ausgefälltem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt angereicherte konzentrierte Aufschlämmung **215** und einen an Feststoff ausgearmten Strom **221** bildet. Die konzentrierte Aufschlämmung **215** wird in eine Feststofftrennvorrichtung, vorzugsweise in eine Zentrifuge, eingeführt, welche ein Zentrat **223** bildet (welches an ausgefälltem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt weiter ausgearmt ist) und einen N-(Phosphonomethyl)glycinproduktnasskuchen **219**.

[0248] Die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts im Nasskuchen **219** beträgt normalerweise mindestens etwa 95% (bezogen auf das Gewicht aller Verbindungen außer Wasser). Eine niedrigere Konzentration kann toleriert werden, wenn der Nasskuchen **219** anschließend mit Wasser gewaschen oder mit einem Produkt höherer Reinheit verschnitten wird, wie nachstehend beschrieben.

[0249] Wenigstens ein Teil des Überkopfprodukts **209** aus dem wärmegesteuerten Kristallisator kann zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **203** zurückgeführt werden. Bei der in Fig. 11 dargestellten Ausführungsform wird ein Anteil **243** kondensiert und zur Verwendung als Wasserquelle zum Lösen des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats verwendet, um den Einspeisestrom **201** für das Reaktorsys-

tem **203** zu bilden. Das Kondensat **243** wird vorzugsweise in die am meisten stromaufwärts gelegene Oxidationsreaktionszone eingeführt, wenn das Reaktorsystem zwei oder mehr Oxidationsreaktionszonen in Reihe umfasst. Der Strom **243** kann, wie beinahe alle Rezirkulationsströme dieser Erfindung, alternativ (oder zusätzlich) direkt in die Oxidationsreaktionszone(n) eingeführt werden anstatt mit anderen Inhaltsstoffen (z. B. im wässrigen Einspeisestrom **201**) kombiniert zu werden, bevor er in die Oxidationsreaktionszone(n) eingeführt wird. Insbesondere dort, wo der Katalysator ein kohlenstoffhaltiger Katalysator ist und der Katalysator weiter vorzugsweise ein Kohlenstoff-getragenes Edelmetall umfasst, kann ein Teil des Überkopfprodukts **209** des nicht-adiabatischen Kristallisators vorteilhafterweise auch dazu verwendet werden, die Katalysatoroberfläche zu reduzieren. Dies beruht auf der Tatsache, dass das Überkopfprodukt **209** des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators typischerweise Formaldehyd und Ameisensäure enthält, welche beide als Reduktionsmittel fungieren, insbesondere gegenüber kohlenstoffhaltigen Katalysatoren und insbesondere gegenüber Katalysatoren, welche Kohlenstoff-getragenes Edelmetall umfassen. Der Anteil an Überkopfprodukt **209** des nicht-adiabatischen Kristallisators, welcher bei einer solchen Reduktionsbehandlung verwendet wird, wird zuerst kondensiert und das Kondensat kann in einen oder mehrere Katalysatorvorratsbehälter innerhalb des Reaktorsystems **203** eingeführt werden, wo die Reduktionsbehandlung stattfindet. Zusätzlich zur Reduktion des Katalysators bewirkt eine solche Behandlung das Waschen des Katalysators und macht vom Vorteil der Verweilzeit des Katalysators in dem/den Katalysatorvorratsbehälter(n) Gebrauch. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Überkopfprodukts **209** des nicht-adiabatischen Kristallisators des Weitem rektifiziert oder destilliert, um einen Dampfstrom zu erhalten, dessen Konzentration an Formaldehyd und/oder Ameisensäure angereichert ist. Dieser angereicherte Dampfstrom kann wiederum kondensiert und mit einem kohlenstoffhaltigen Katalysator in Kontakt gebracht werden.

[0250] Wenigstens ein anderer Teil **241** des Überkopfprodukt **209** des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators wird typischerweise aus dem System als Ausscheidestrom ausgetrieben (d. h. verworfen). Bei einem kontinuierlichen System hilft dieser Ausscheidestrom **241** dabei die sich im System aufbauende Abfallmenge zu verringern (insbesondere den Aufbau von niedermolekularen Verunreinigungen) und hilft das Wassergleichgewicht zu handhaben. Der ausgeschiedene Abfall **241** kann umgekehrt weiterbehandelt werden, um Verunreinigungen zu entfernen. Eine solche Behandlung kann zum Beispiel das Kontaktieren des Ausscheidestroms **241** mit O_2-haltigem Gas und einem Katalysator einschließen, welcher ein Gruppe VIII-Metall (insbesondere Platin, Palladium und/oder Rhodium) umfasst und wahlweise einen Kohlenstoffträger, um dadurch Formaldehyd und Ameisensäure zu oxidieren und umweltverträgliches CO_2 und Wasser zu bilden. Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa Raumtemperatur bis etwa 90°C (weiter vorzugsweise von etwa 50°C bis etwa 90°C), einem Druck von etwa Atmosphärendruck bis etwa 690 kPa (200 psi), einer Konzentration an gelöstem Sauerstoff von etwa 1 bis etwa 7 ppm und einem Gruppe VIII-Metall, bezogen auf ein Reaktorbetriebsvolumen von etwa 0,00015:1 bis etwa 0,0040:1. Dieses Verfahren ist von Smith im Detail in US-A 5,606,107 beschrieben. Das aus der Oxidation des Überkopfprodukts **209** aus dem wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator resultierende Produkt kann zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **203** rezykliert und als Quelle für die Bereitstellung von Wasser verwendet werden.

[0251] Der an Feststoff ausgearmte Hydrozyklonstrom **221** wird zur weiteren Gewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts vorzugsweise zum wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator **207** rezykliert.

[0252] Wenigsten ein Teil **231** des Zentrats **223** aus der Zentrifuge **217** wird zur weiteren Gewinnung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts vorzugsweise zum wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator **207** rezykliert. Ein Teil **233** des Zentrats **223** kann alternativ (oder zusätzlich) zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **203** rezykliert werden, um nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat im Zentrat **223** zum N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umzuwandeln. Alternativ (oder zusätzlich) kann ein Teil **227** des Zentrats **223** aus dem System ausgeschieden werden.

[0253] Das Ausscheiden eines Teils **227** des Zentrats **223** aus der Zentrifuge **217** hilft in einem kontinuierlichen System die Menge an sich bildenden Verunreinigungen (insbesondere den Aufbau höhermolekularer Verunreinigungen) im System und folglich im Nasskuchen **217** zu verringern. Eine solche Behandlung kann zum Beispiel einschließen:

1. Der Ausscheidestrom **227** kann mit O_2 und einem Gruppe VIII-Metall-Katalysator kontaktiert werden, um Formaldehyd und Ameisensäure im Ausscheidestrom **227** zu oxidieren, wie vorstehend für die Überkopfausscheidung **241** bei einem nicht-adiabatischen Kristallisator beschrieben.
2. Der ausgeschiedene Abfall kann mit O_2 und einem edelmetallhaltigen Katalysators kontaktiert werden, um irgendwelches N-substituiertes N-(Phosphonomethyl)glycin (am häufigsten nämlich N-Methyl-N-(phosphonomethyl)glycin oxidativ zu spalten, um zusätzliches N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu bilden, welches wiederum in einem Kristallisator gesammelt werden kann, indem es zu dem nicht-adiabatischen Kris-

tallisator **207** zurückgeführt wird. Diese Reaktion erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von mindestens Atmosphärendruck (weiter vorzugsweise von etwa 207 kPa bis etwa 690 kPa (30 bis etwa 200 psig), einer Temperatur von etwa 50°C bis etwa 200°C (weiter vorzugsweise von etwa 70°C bis etwa 150°C und sogar weiter vorzugsweise von etwa 125°C bis etwa 150°C), einer Konzentration an gelöstem Sauerstoff von nicht größer als etwa 2 ppm und einem Gewichtsverhältnis von Edelmetall zu N-substituiertem N-(Phosphonomethyl)glycinnebenprodukt(en) von etwa 1:500 bis etwa 1:5 (vorzugsweise von etwa 1:200 bis etwa 1:10 und sogar weiter vorzugsweise von etwa 1:50 bis etwa 1:10). Diese Behandlungsmethode ist von Morgenstern et al. in US-A 6,005,140 im Detail beschrieben.

3. Der ausgeschiedene Abfall **227** kann mit Formaldehyd im stöchiometrischen Überschuss, bezogen auf die N-(Phosphonomethyl)glycinverbindungen und deren Derivate, kombiniert und dann in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators (z. B. Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom, Ruthenium, Aluminium, Molybdän, Vanadin, Kupfer, Zink oder Cer) erhitzt werden, um besser umweltverträgliche Verbindungen zu bilden. Dieses Verfahren ist von Grabiak et al. im Detail in US-A 4,851,131 beschrieben.

4. Der ausgeschiedene Abfall **227** kann durch einen anderen Kristallisator geleitet werden, um weiteres N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu gewinnen.

[0254] Bei einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform wird wenigstens ein Teil des Oxidationsreaktionsmischungsablaufs (vorzugsweise ohne irgendeinen Katalysator, insbesondere ohne irgendeinen heterogenen Katalysator oder einen homogenen Katalysator, der zusammen mit dem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt ausfällt) in einen Kristallisator eingeführt, welcher im Wesentlichen adiabatisch arbeitet (d. h. jede Wärmezufuhr oder -abführung zum/vom Kristallisator nicht mehr als etwa 200 kcal pro kg dem Kristallisator zugeführte Oxidationsreaktionsmischung beträgt). Anders als das, wie vorstehend beschrieben, in einem nicht-adiabatischen Kristallisator durchgeführte Verfahren, führt das Trennverfahren in einem adiabatischen Kristallisator hauptsächlich zur Verminderung der Löslichkeit infolge der Kühlung anstatt zu einer Konzentierungswirkung infolge der Entfernung von Wasser. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird die Trennung der Mutterlauge von den ausgefallenen Feststoffen teilweise durch Dekantation erreicht. Weil die bei der adiabatischen Kristallisation entfernte Wassermenge relativ gering ist, weist die Mutterlauge einen relativ geringen Gehalt an Verunreinigungen auf. Es wurde in Übereinstimmung mit der Erfindung festgestellt, dass diese Mutterlauge direkt in das Oxidationsreaktorsystem als Quelle für Prozesswasser zurückgeführt werden kann. Die adiabatische Oxidation ist vorteilhaft, weil sie keine Energie erfordert (typischerweise in Form von Dampf), wie sie für die Verdampfung in einen nicht-adiabatischen Kristallisator benötigt wird.

[0255] In einem besonders bevorzugten adiabatischen Kristallisatorsystem wird die Reaktionsendmischung in einem Entlüftungsabschnitt einem plötzlichen Druckabfall unterworfen, welcher einen Teil des Wassers in der Reaktionsmischung verdampfen lässt. Diese Verdampfung lässt die verbleibende Reaktionsmischung wiederum abkühlen. Die Abkühlung führt zur Ausfällung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Die Mutterlauge kann dann dekantiert werden, um die Aufschlämmung des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts zu konzentrieren. Die adiabatische Kristallisation ist vorteilhaft, weil sie keine Energie erfordert (typischerweise in Form von Dampf), wie sie für die Verdampfung in einen nicht-adiabatischen Kristallisator benötigt wird.

[0256] Fig. 12 gibt die Ausführungsform eines Systems wieder, welches einen adiabatischen Kristallisator **115** umfasst. Eine wässrige Einspeisung **101**, welche ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, wird in ein Oxidationsreaktorsystem **103** eingeführt, welches eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) umfasst, in der/denen das Substrat oxidiert wird, um die Oxidationsreaktionsmischung **105** zu bilden, welche das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst. Die vom Reaktorsystem **103** abgezogene Oxidationsreaktionsmischung **105** kann gegebenenfalls durch einen Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **107** geleitet werden. Der Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **107** erniedrigt den Druck über der Reaktionsmischung **105** bis zu einem gewissen Grad und veranlasst gelöstes CO_2 aus der Mischung und aus dem Behälter zu entweichen. Der bevorzugte Druckabfall hängt von dem Druck ab, bei dem die Oxidationsreaktion im Reaktorsystem **103** durchgeführt wird. Wenn zum Beispiel der Druck in der/den Oxidationsreaktionszone(n) normalerweise nicht größer als 793 kPa (115 psia) beträgt, ist der Druckabfall im Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **107** normalerweise nicht größer als etwa 689 kPa (100 psig), weiter vorzugsweise etwa 138 bis etwa 552 kPa (20 bis etwa 80 psig), sogar weiter vorzugsweise etwa 414 bis etwa 552 kPa (60 bis etwa 80 psig) und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 517 kPa (75 psig), wobei der bevorzugte Druckabfall dann, wenn der Druck in der/den Reaktionszone(n) 1482 kPa (215 psia) beträgt, nicht größer als etwa 1379 kPa (1379 psig), weiter vorzugsweise etwa 827 bis etwa 1241 kPa (120 bis 180 psig), sogar noch weiter vorzugsweise etwa 1103 bis etwa 1241 kPa (160 bis 180 psig) und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 1207 kPa (175 psig). Dies veranlasst typischerweise bis zu etwa 1,5% (noch typischer etwa 0,2 bis etwa 1%, sogar noch typischer etwa 0,2% bis etwa 0,5% und sogar noch weiter typisch etwa 0,25%) des Gewichts der Reaktionsendmischung **105** in die Dampfphase überzugehen. Der Druck über dem resultierenden Kristallisatoreinspeisestrom **114**, welcher den Vorkristallisa-

torentlüftungsbehälter **107** verlässt, beträgt mindestens etwa 103 kPa (15 psia), weiter vorzugsweise etwa 172 bis etwa 690 kPa (100 psia), sogar weiter vorzugsweise etwa 207 bis etwa 414 kPa (30 bis etwa 60 psia) und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 276 kPa (40 psia).

[0257] In den Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **107** kann eine Sauerstoffquelle (z. B. ein O_2-haltiges Gas) eingeführt werden, um sowohl das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in der Reaktionsmischung **105**, das im Oxidationsreaktorsystem **103** nicht oxidiert worden ist, als auch die in der Reaktionsmischung **105** vorliegenden Nebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure, weiter zu oxidieren. Auf diese Weise fungiert der Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **107** in Reihe mit dem Reaktorsystem **103** als Oxidationsreaktionszone.

[0258] Der Kristallisatoreinspeisestrom **114** wird in den adiabatischen Kristallisator **115** eingespeist. Eine detaillierte Beschreibung des Betriebs eines mit der vorliegenden Erfindung übereinstimmenden adiabatischen Kristallisatorsystems wird nachstehend im Zusammenhang mit Fig. 12 angegeben. Der Betrieb des adiabatischen Kristallisators **115** erzeugt Dampf **117** (d. h. ein Überkopfprodukt des adiabatischen Kristallisators) der oben aus dem Kristallisator abgelassen wird, einen Dekantatstrom **124** (d. h. eine Mutterlauge), der vom Kristallisator abgezogen wird und eine Kristallisationsproduktaufschlämmung **125**, welche ausgefälltes kristallines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst, welches vom Boden des Kristallisators ausgetragen wird.

[0259] Wenigstens ein Teil **146** des Überkopfprodukts des adiabatischen Kristallisators **117** und/oder wenigstens ein Teil **132** des abgezogenen Dekantats **124** kann zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **103** zurückgeführt werden. Das rezyklierte Überkopfprodukt **117** des adiabatischen Kristallisators und/oder des abgezogenen Dekantats **124** wird zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) rezykliert und als Wasserquelle zum Lösen des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats verwendet, um den Einspeisestrom **101** für das Reaktorsystem **103** zu bilden. Das rezyklierte Überkopfprodukt **117** des adiabatischen Kristallisators und/oder das abgezogene Dekantat **124** wird/werden in die in der Reihe am meisten stromaufwärts gelegene Oxidationsreaktionszone(n) eingeführt, wobei das Reaktorsystem **103** zwei oder mehr Oxidationsreaktionszonen in Reihe umfasst. Die Rückführung wenigstens eines Teils **132** des Dekantats **124** in das Reaktorsystem ist vorteilhaft, weil es den Wasserbedarf und das Abfallvolumen aus dem System verringert. Sie erlaubt oft auch die Gewinnung von zusätzlichem N-(Phosphonmomethyl)glycinprodukt aus dem nicht umgesetzten N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat im Dekantat **124**. Diese Rückführung ist zusätzlich von Vorteil, weil sie oft die Oxidation zusätzlicher Nebenprodukte wie Formaldehyd und Ameisensäure erlaubt. Der Rücklaufstrom **132** ist weiterhin vorteilhaft, weil er die direkte Rückführung von Wasser zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) aus dem Kristallisator **115** erlaubt, ohne dass Energie für die Verdampfung des Wassers aufgewendet werden muss (wie dies der Fall bei der Rückführung des Überkopfprodukts aus dem vorstehend diskutierten, wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator ist). Nachdem das rezyklierte Dekantat **132** auch eine relativ hohe Temperatur beibehält (am meisten vorzugsweise 60°C), kann das rezyklierte Dekantat **132** dazu verwendet werden, den wässrigen Einspeisestrom **101** zu erwärmen. Wird ein Edelmetall auf Kohlenstoffkatalysator im Reaktorsystem **103** verwendet, kann ein weiterer Vorteil des Dekantatrückführstroms **132** genutzt werden, insofern als aus dem Katalysator ausgelaugtes Edelmetall in das Reaktorsystem zurückgeführt wird. Es wird angenommen, dass das Rezyklieren von edelmetallhaltigen Strömen wie den Strom **132** zum Reaktorsystem **103** den Nettoverlust an Edelmetall aus dem System verringert. Ein Teil des in einem solchen Rückführstrom enthaltenen ausgelaugten Edelmetalls kann sich auf der Oberfläche des heterogenen Katalysators im katalytischen Reaktorsystem abscheiden.

[0260] Insbesondere dann, wenn der Katalysator ein kohlenstoffhaltiger Katalysator ist (und sogar noch spezieller, wenn der Katalysator ein Kohlenstoff-getragenes Edelmetall umfasst), ist es vorzuziehen, wenigstens einen Teil des Überkopfprodukts **117** des adiabatischen Kristallisators indirekt zurückzuführen, indem es kondensiert wird und das Kondensat dann mit dem Katalysator gemischt wird. Dies ist oft vorteilhaft, weil das Überkopfprodukt **117** des adiabatischen Kristallisators oft Formaldehyd und/oder Ameisensäure enthält, welche, wie vorstehend bemerkt, beide als Reduktionsmittel wirken. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Überkopfprodukts **117** des adiabatischen Kristallisators rektifiziert oder kondensiert und weiterhin destilliert, um ein mit Formaldehyd und/oder Ameisensäure angereichertes Kondensat zu erhalten. Diese angereicherte Lösung ist wiederum der Teil des Überkopfprodukts des adiabatischen Kristallisators, welcher mit dem kohlenstoffhaltigen Katalysator kontaktiert wird. Wie vorstehend bemerkt, kann die Reduktionsbehandlung in einem oder mehreren Katalystorvorratsbehälter(n) innerhalb des Reaktorsystems **103** erfolgen.

[0261] Wenigsten ein anderer Teil **149** des Überkopfprodukts **117** des adiabatischen Kristallisators und/oder wenigsten eine Teil **151** des abgezogenen Dekantats **124** kann als Abfall aus dem System ausgeschieden (d. h. verworfen) werden. In einem kontinuierlichen System hilft dieses Ausscheiden den Aufbau von Verunreinigungen im System zu verringern. Dieser ausgeschiedene Abfall kann wiederum weiterbehandelt werden, um

die Verunreinigungen nach auf dem Fachgebiet bekanten Verfahren zu entfernen, wie die vorstehend für den ausgeschiedenen Abfallstrom der Zentrifuge stromabwärts eines nicht-adiabatischen Kristallisators beschriebenen. Der ausgeschiedene Abfall kann zum Beispiel mit einem O_2-haltigen Gas und einem Gruppe VIII-Metall-Katalysator kontaktiert werden, um Formaldehyd und Ameisensäure zu CO_2 und Wasser zu oxidieren. Das Produkt einer solchen Oxidationsbehandlung kann zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Rektorsystems **103** zurückgeführt und als Quelle zur Lieferung von Wasser verwendet werden.

[0262] Die vom Boden des adiabatischen Kristallisators **115** abgezogene N-(Phosphonomethyl)glycinproduktaufschlämmung **125** enthält den Hauptanteil des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Die Aufschlämmung **125** durchströmt typischerweise eine Zentrifuge **155** um die Aufschlämmung **125** weiter zu konzentrieren und einen Nasskuchen **157** zu bilden, welcher das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt enthält. Die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts im Nasskuchen **157** beträgt normalerweise mindestens etwa 95% (bezogen auf das Gewicht aller Verbindungen außer Wasser). Der an Feststoff ausgearmte Strom **161** (d. h. das Zentrat) aus der Zentrifuge **155** kann zum Beispiel über den Strom **165** zum adiabatischen Kristallisator zurückgeführt werden oder über den Strom **169** zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **103** zurückgeführt werden, um als Quelle für Wasser im wässrigen Einspeisestrom **101** verwendet zu werden. Um die Konzentration an Verunreinigungen auf einem annehmbaren Niveau zu halten und die vorteilhafte Verwendung des zurückgeführten Dekantatstroms **132** zu ermöglichen, kann wenigstens ein Teil des an Feststoff ausgearmten Stroms **161** über den Strom **173** entfernt werden. Der Strom **173** kann anschließend zum Beispiel durch die Abfallbehandlungsverfahren behandelt werden, welche vorstehend für den Ausscheidestrom der Zentrifuge stromabwärts eines nicht-adiabatischen wärmegesteuerten Kristallisators beschrieben sind. Bei einer weiteren Ausführungsform wird der Strom **173** zur zusätzlichen Produktgewinnung in einer Weise, ähnlich der in Fig. 13 dargestellten, zu einem wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator geleitet.

[0263] Fig. 12A ist eine schematische Darstellung eines bevorzugten adiabatischen Kristallisationssystems zur Verwendung bei der Praktizierung der vorliegenden Erfindung. Wie gezeigt, umfasst das System **115** die Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung **703**, welche eine Dampf/Flüssigkeits-Trennzone definiert, die generell oberhalb und in Flüssigkeitskommunikation mit einer Rückhaltekammer **705** angeordnet ist. Die Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung **703** ist von der direkten Kommunikation mit dem unteren Bereich der Rückhaltekammer **705** getrennt, befindet sich jedoch mit dem unteren Bereich der Rückhaltekammer über ein Beschickungsrohr **706** in Flüssigkeitskommunikation, wobei die Mündung **708** des Beschickungsrohrs **706** vom Boden der Rückhaltekammer nur durch einen relativ kurzen Abstand getrennt ist. Kristallisationsapparate dieser allgemeinen Bauweise sind von der HPD Products Division of U.S. Filter (Plainfield, Illinois, U.S.A.) erhältlich. Ein Kristallisationszirkulationseinlass **709** ist auf der Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung **703** angeordnet, während die Rückhaltekammer **705** mit einem Dekantationsflüssigkeitsauslass **711** für die Kristallisation der Mutterlauge oberhalb der Mündung **708** des Beschickungsrohrs **706** vorgesehen ist, ein Zwischenproduktrezikulationsaufschlämmungsauslass oberhalb der Mündung des Beschickdungsrohrs und unterhalb des Dekantationsflüssigkeitsauslasses **711** angeordnet ist und ein tiefer gelegener Produktaufschlämmungsauslass **713** am Boden der Kammer **705** angeordnet ist. Während des Betriebs ist die Rückhaltekammer **705** im Wesentlichen mit Flüssigkeit gefüllt, während der Flüssigkeitsspiegel **715** in der Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung **703** etwas unterhalb des Kristallisatorrezirkulationseinlasses **709** eingestellt wird.

[0264] Eine wässrige Kristallisatoreinspeisemischung **716**, welche eine aus dem Reaktionsmischungsauslass **114** erhaltenes N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst, wird aus der/den Oxidationsreaktionszone(n) des Oxidationsreaktorsystems (zusammen mit verschiedenen Rezirkulationsströmen, wie nachstehend beschrieben) durch den Rezirkulationseinlass **709** in die Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung eingespeist. Die Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung definiert eine Verdampfungszone, welche von einem Vakuumsystem (nicht dargestellt) unter Atmosphärendruck und unter dem Dampfdruck der Kristallisatoreinspeisemischung **716** aufrechterhalten wird. Das Flüssigkeitsniveau **715** in der Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung **703** wird durch Druckausgleich mittels Löchern im oberen Abschnitt des Beschickungsrohres **706** aufrechterhalten, welches mit der Rückhaltekammer **705** in Verbindung steht. Die Kristallisatoreinspeisemischung **716** umfasst: (a) den von der/den Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems abgezogenen Oxidationsreaktionsmischungsablauf **114** (d. h. die Ausgangslösung), welche filtriert worden sein kann, um den Katalysator zu entfernen; (b) einen rezyklierten Aufschlämmungsstrom **723**, welcher wenigstens einen Teil der Aufschlämmung umfasst, die aus dem Zwischenproduktrezikulationsaufschlämmungsauslass **712** austritt, wie nachstehend beschrieben; und typischerweise auch (c) ein Zentrat **165**, welches Kristallisationsmutterlauge umfasst, welche vom Zentrifugensystem **155** rezykliert wird, dem eine Kristallisationsproduktsaufschlämmung **125** aus dem Auslauf **713** zur Gewinnung von festem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zugeführt wird, wie nachstehend weiter beschrieben. Der in der Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung aufrecht erhaltene Druck ist generell nicht größer als etwa 55 kPa (8 psia) und beträgt vorzugsweise etwa 10 bis etwa 28 kPa (1,5 bis etwa 4 psia), sogar

weiter vorzugsweise etwa 17 bis etwa 24 kPa (2,5 bis etwa 3,5 psia) und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 31 kPa (3 psia). Der Druck der Kristallisatoreinspeisemischung **716** ist unmittelbar stromaufwärts der Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung typischerweise so, dass die Einspeisemischung einer Druckerniedrigung von mindestens etwa 690 kPa (100 psig), vorzugsweise von etwa 69 kPa bis etwa 552 kPa (10 bis etwa 80 psig), weiter vorzugsweise von etwa 207 bis etwa 414 kPa (30 bis etwa 60 psig) und sogar weiter vorzugsweise etwa 262 kPa (38 psig) nach Eintritt in die Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung ausgesetzt wird. Der plötzliche Druckabfall veranlasst Wasser und niedermolekulare Verunreinigungen (z. B. Formaldehyd und Ameisensäure) sich aus der Einspeisemischung **716** in der Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung zu verflüchtigen (d. h. zu verdampfen). Der produzierte Dampf **117** (d. h. das Kopfprodukt) wird aus dem Kopf der Trennvorrichtung **703** abgetrennt und verworfen, indem er zu einer Kondensationseinheit (nicht dargestellt) geleitet wird. Normalerweise wird nicht mehr als etwa 30 Gew.-%, weiter vorzugsweise etwa 5% bis etwa 30 Gew.-% und sogar weiter vorzugsweise etwa 5% bis etwa 10 Gew.-% der Oxidationsreaktionsmischung **114** als Dampf **117** verworfen. Als Folge der Verdampfung kühlt sich der verbleibende Anteil der kondensierte Phase der Kristallisatoreinspeisemischungen **716** beträchtlich ab, was zur Ausfällung von N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und zur Erzeugung einer Verdampfungsproduktaufschlämmung **718** führt, welche kristallines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt als Feststoff **719** umfasst, welcher in einer Mutterlauge suspendiert ist, die im Wesentlichen an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt gesättigt oder übersättigt ist. Die Kühlwirkung, welche aus der Druckminderung resultiert, welche in der Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung **703** erfolgt, reicht aus, damit die Temperatur der Verdampfungsproduktaufschlämmung **718** um etwa 30°C bis etwa 40°C niedriger ist als die Temperatur der Oxidationsreaktionsmischung **114**, welche in das adiabatische Kristallisationssystem eingeführt wird. Die Temperatur der Verdampfungsproduktaufschlämmung **718** beträgt nicht mehr als 80°C, weiter vorzugsweise etwa 45°C bis etwa 80°C, sogar weiter vorzugsweise etwa 55°C bis etwa 70°C und insbesondere etwa 60°C bis etwa 70°C.

[0265] Die Verdampfungsproduktaufschlämmung **718** tritt aus der Trennvorrichtung **703** durch Absenken des Beschickungsrohrs **706** aus und wird in den tiefer gelegenen Bereich der Rückhaltekammer **705** eingeführt. Die Rückhaltezone ist in einen unteren Kristallisationsbereich, im Allgemeinen unterhalb des Niveaus **720** und in einen oberen Dekanationsbereich, im Allgemeinen oberhalb des Niveaus **720** unterteilt. In der Rückhaltezone wird die Verdampfungsproduktaufschlämmung **718** in eine überstehende Flüssigkeit **722**, welche eine Fraktion der Mutterlauge (typischerweise deren Nettoerzeugung) umfasst und einen zweiten Aufschlämmungsstrom **723** aufgeteilt, welcher ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und Mutterlauge umfasst, welche aus der Rückhaltekammer **705** durch den Zwischenproduktaufschlämmungsauslauf **712** abgezogen wird. Eine Dekantatstrom **124**, welche die überstehende Flüssigkeit **722** umfasst, wird aus der Rückhaltekammer **705** durch den Dekantationsauslass **711** im Dekantationsbereich in der Nähe des Kopfs der Rückhaltekammer abgezogen.

[0266] Die Kristallisationsproduktaufschlämmung **125**, welche die N-(Phosphonomethyl)glycinproduktaufschlämmung umfasst, wird vom Boden der Rückhaltekammer **705** durch den Auslass **713** im Kristallisationsbereich abgezogen. Die Kristallisationsproduktaufschlämmung wird zum Zentrifugensystem **155** weitergeleitet, in dem die N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle als Nasskuchen abgetrennt werden. Das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt im Nasskuchen beträgt normalerweise mindestens etwa 95% (bezogen auf das Gewicht aller Verbindungen außer Wasser). Das resultierender Zentrat **165** wird zurückgeführt und mit einem zweiten Teil der Produktaufschlämmung mit dem Aufschlämmungsstrom **723** kombiniert, der aus der Rückhaltekammer **705** an der Grenzfläche (d. h. Trübungszone) zwischen dem Dekantationsbereich und dem Kristallisationsbereich der Rückhaltezone abgezogen wird. Der kombinierte Strom wird zusammen mit der Oxidationsreaktionsmsichung **114** als Kristallisatoreinspeisemischung **716in** die Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung **703** eingeführt.

[0267] Mindestens ein Hauptanteil, vorzugsweise im Wesentlichen der gesamte, aus dem Ablauf **712** abgezogene sekundäre Aufschlämmungsstrom **723** wird zur Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung **703** zurückgeführt, indem er mit dem Reaktionsmischungsstrom **114** und dem Zentrat **165** aus der Zentrifuge **155** gemischt wird, um die Einspeisemischung **716** in die Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung zu bilden. Die Mutterlauge **722** wird von der Verdampfungsproduktaufschlämmung **718** im Dekantationsbereich abgetrennt (d. h. abdekantiert). Die Dekantation erfolgt durch die Aufrechterhaltung der relativen Raten, mit denen die Reaktionsmischung **114** durch den Einlass **709** eingeführt und das Dekantat **124** über den Auslass **711** abgezogen wird, wobei und die gesamte oder ein Teil der sekundären Aufschlämmung **723** vom Zwischenproduktaufschlämmungsauslass **712** über den Kristallisatoreinspeisestrom **716** (wodurch die Geschwindigkeit, mit der die Verdampfungsproduktaufschlämmung in die Rückhaltezone eingeführt wird, gesteuert wird) rezirkuliert wird, dermaßen, dass die Aufwärtsstromgeschwindigkeit im unteren Kristallisationsbereich der Rückhaltezone unterhalb des Zwischenproduktaufschlämmungsauslaufs **712** ausreicht, die ausgefällten N-(Phosphonomethyl)gly-

cinproduktkristalle **719** in der flüssigen Phase in Suspension (d. h. eingeschlossen) zu halten, während die Aufwärtsstromgeschwindigkeit im oberen Dekantationsbereich der Rückhaltezone oberhalb des Zwischenproduktaufschlämmungsauslaufs **712** unterhalb der Absetzgeschwindigkeit wenigstens etwa 80 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb der Absetzgeschwindigkeit von 95 Gew.-%, am meisten vorzugsweise unterhalb der Absetzgeschwindigkeit von 98 Gew.-% der N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle **719** im Kristallisationsbereich beträgt. Es bildet sich demzufolge ungefähr auf dem Niveau des Zwischenproduktaufschlämmungsauslaufs **712** zwischen dem oberen Dekantationsbereich der Rückhaltezone, welcher hauptsächlich Mutterlauge enthält, und dem unteren Kristallisationsbereich der Rückhaltezone, der eine Kristallisationsaufschlämmung enthält, eine Grenzfläche aus.

[0268] Die relativen Raten, mit denen die Oxidationsreaktionsmischung **114** in das adiabatische Kristallisationssystem **115** eingeführt, das Dekantat **124** aus dem Auslauf **711** abgezogen, die Produktaufschlämmung **125** aus dem Auslauf **713** abgezogen und das Zentrat **165** aus der Zentrifuge rezykliert wird, werden vorzugsweise so gesteuert, dass das Verhältnis von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen zu Mutterlauge im unteren Kristallisationsbereich der Rückhaltezone höher ist als das inkrementelle Verhältnis von N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu Mutterlauge, das sich aus der Verdampfungswirkung ergibt, wobei ein solches inkrementelles Verhältnis das Verhältnis von inkrementell erzeugten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen zu dadurch inkrementell erzeugter Mutterlauge ist, d. h. die Nettoerzeugung von kristallinem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt. Das inkrementelle Verhältnis ist, anders ausgedrückt, das Verhältnis, welches erhalten werden würde, wenn die Oxidationsreaktionsmischung in Abwesenheit von Feststoffen in der Kristallisatoreinspeisemischung (d. h. in Abwesenheit der rezirkulierten Sekundäraufschlämmung) abgedampft werden würde. Die Wirkung der Verdampfung schließt selbstverständlich sowohl Konzentrierungseffekte als auch Kühlwirkungen ein; Wo jedoch der Betrieb des Kristallisators im Wesentlichen adiabatisch erfolgt, ist es bevorzugt, dass die Kristallisation hauptsächlich aus der Kühlung der flüssigen Phase auf eine Temperatur resultiert, bei der die Löslichkeit des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts wesentlich geringer ist, als die bei der Temperatur der Oxidationsreaktionsmischung. Das Feststoff/Mutterlauge-Verhältnis im unteren Bereich der Rückhaltezone beträgt vorzugsweise das Doppelte des aus der Verdampfungswirkung resultierenden inkrementellen Verhältnisses, und die Konzentration an Produktfeststoffen im Kristallisationsbereich beträgt mindestens das Doppelte der inkrementell erzeugten Konzentration. Das N-(Phosphonomethyl)glycinfeststoffprodukt im unteren Kristallisationsbereich der Rückhaltezone beträgt, anders ausgedrückt, wenigstens etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa 15 Gew.-% und liegt weiter vorzugsweise im Bereich von etwa 18% bis etwa 25 Gew.-%. Im dargestellten System ist die Abscheidungsrate in der Zentrifuge **155** und der Mutterlauge als Dekantat **124** letztendlich durch das Materialgleichgewicht im System gegeben, wobei jedoch die Feststoffgehalte im unteren Kristallisationsbereich der Rückhaltezone durch eine vorübergehende Erhöhung oder Erniedrigung der Rate eingestellt werden können, mit der die Produktaufschlämmung aus dem Auslauf **713** im Verhältnis zur Dekantationsrate über den Ablauf **711** entfernt wird. Wie hierin nachstehend weiter erörtert, wurde gefunden, dass die Regelung des Feststoffgehalts im Kristallisationsbereich der Rückhaltezone die Steuerung der mittleren Teilchengröße des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts beim Kristallisationsverfahren vorsieht.

[0269] Der stationäre Zustand der Aufwärtsstromgeschwindigkeit im oberen Dekantationsbereich der Rückhaltezone wird durch die Dimensionierung des Querschnitts der Rückhaltekammer **705** auf der Basis des Materialgleichgewichts beim Verfahren und der Feststoffabscheidungsgeschwindigkeit eingestellt. Vorzugsweise wird eine relativ hohe Aufwärtsgeschwindigkeit im unteren Kristallisationsbereich der Rückhaltezone eingehalten, indem eine hohe Rezirkulationsrate der zweiten Aufschlämmung **723** zwischen dem Zwischenproduktaufschlämmungsauslass **712** und dem Rezirkulationseinlass **709** gegenüber der Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung aufrechterhalten wird (z. B. im Bereich von 20:1 bis 100:1, bezogen auf Rate des Oxidationsreaktionsmedium **114**, welches in das Kristallisationssystem eingeführt oder das Dekantat **124**, welches daraus entfernt wird). Die Fraktion des Zentrats **165** aus der Zentrifuge **155**, welches als Teil der Kristallisatoreinspeisemischung **716** zurückgeführt wird, erhöht auch die Rezirkulationsrate und Stromaufwärtsströmungsgeschwindigkeit, neigt jedoch andererseits dazu, die Aufschlämmung im Kristallisationsbereich zu verdünnen. Durch Kombinieren einer hohen sekundären Aufschlämmungsrezirkulationsrate mit einer geeigneten Dimensionierung der Rückhaltekammer **705**, kann die Aufwärtsstromgeschwindigkeit im unteren Kristallisationsbereich der Rückhaltezone auf das mindestens 4Fache der Sedimentationsgeschwindigkeit bei mindestens 80 Gew.-% darin enthaltenem Feststoff eingestellt werden, während die Aufwärtsstromgeschwindigkeit im unteren Dekantationsbereich der Rückhaltezone auf weniger als ein Viertel der im zweiten Aufschlämmungsstrom enthaltenen Feststoffe eingestellt werden kann.

[0270] Der Betrieb bei hohen Feststoffgehalten im Kristallisationsbereich, verbunden mit einer hohen Rezirkulationsrate der zweiten Aufschlämmung **723** aus dem Zwischenproduktaufschlämmungsauslass **712** zur Dampf/Flüsigkeits-Trennvorrichtung **703**, sorgt weiterhin für eine hohe Feststoffkonzentration in der gesamten

Verdampfungszone. Es wurde gefunden, dass diese Art des Betriebs sowohl auf die Leistungsfähigkeit des Kristallisationsverfahrens als auch auf die Teilchengröße und die Auslasseigenschaften des erhaltenen kristallinen N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts eine ausgesprochen günstige Wirkung ausübt. Es besteht eine Diskrepanz zwischen der Teilchengröße und der Produktivität, weil die Produktivität positiv mit dem Übersättigungsgrad zusammenhängt, der Übersättigungsgrad jedoch generell negativ mit der Teilchengröße zusammenhängt. Selbst bei einer relativ hohen mittleren Teilchengröße erhöht jedoch der Betrieb mit hohen Feststoffgehalten die Oberfläche der festen kristallisierenden N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle wirksam, und erlaubt es dem Kristallisationsverfahren mit hoher Produktivität bei relativ geringfügiger Übersättigung der erforderlichen flüssigen Phase abzulaufen sowie die Triebkraft für die Kristallisation bereitzustellen. Die Kristallisation bei niedrigen Übersättigungsgraden fördert wiederum die Bildung relativ großer Kristalle. Folglich liefert bei einer gegebenen Kapazität der Verdampfungszone das Kristallisationsverfahren der Erfindung eine mittlere Teilchengröße, welche wesentlich größer ist als die mittlere Teilchengröße, welche bei einem Bezugsverdampfer mit vollständiger Rückvermischung erhalten wird, wobei das Verhältnis der inkrementell erzeugten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffe zur Mutterlauge gleich dem Verhältnis der inkrementell erzeugten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffe ist, welche durch die Verdampfungswirkung auf die Mutterlauge inkrementell erzeugt werden. Das Kristallisationsverfahren der Erfindung kann zum Beispiel mit hoher Kapazität betrieben werden, um ein Produkt zu erhalten, mit (1) einer mittleren Würfelgewichtteilchengröße von mindestens etwa 200 µm, vorzugsweise mindestens etwa 225 µm, weiter vorzugsweise mindestens etwa 250 µm, sogar weiter vorzugsweise mindestens etwa 275 µm, noch weiter vorzugsweise mit mindestens etwa 300 µm und insbesondere mit mindestens etwa 350 µm; (2) einer mittlere Längengewichtsteilchengröße von mindestens etwa 85 µm, vorzugsweise mindestens etwa 90 µm, weiter vorzugsweise mindestens etwa 95 µm, sogar weiter vorzugsweise mindestens etwa 100 µm, noch weiter vorzugsweise mindestens etwa 105 µm und insbesondere mindestens etwa 110 µm; und (3) eine BET (Brunauer-Emmett-Teller)-Oberfläche von nicht größer als etwa 0,11 m^2/g, weiter vorzugsweise nicht größer als etwa 0,09 m^2/g, sogar weiter vorzugsweise nicht größer als etwa 0,07 m^2/g und sogar noch weiter vorzugsweise von nicht mehr als 0,06 m^2/g. Die vorstehend angegebenen mittleren Würfelgewichtsteilchengrößen und mittleren Längengewichtsteilchengrößen können unter Verwendung einer Strahlenbündelreflexionsvorrichtung (FBRM) bestimmt werden, wie dem LASENTEC Modell M100F, das von Laser Sensor Technology Inc. (Redmond, Washington, U.S.A.) erhältlich ist.

[0271] Bei den hohen Strömungsraten, welche entlang des Rezirkulationsweges zwischen dem Zwischenproduktaufschlämmungsauslass **712** und der Mündung **708** des Beschickungsrohres **706** herrschen, arbeitet das Kristallisationssystem im Wesentlichen nach Pfropfströmungsart (d. h. ohne wesentliche axiale Rückvermischung). Als Folge davon nimmt der Gradient des Übersättigungsgrades entlang dieses Weges ab, wodurch er die zur Kristallisation verfügbare integrierte mittlere Triebkraft maximiert und einen niedrigeren Übersättigungsgrad am stromabwärts gelegenen Ende des Pfropfströmungswegen (d. h. der Mündungen des Beschickdungsrohres) ermöglicht als er bei einem System mit Rückvermischung verwirklicht werden könnte. Kombiniert man die Wirkung der Pfropfströmung mit dem allgemein niedrigen Übersättigungsgrad, welcher durch die hohe Kristalloberfläche, die vom hohen innerhalb der Rezikulationsaufschlämmung vorliegenden Feststoffgehalt ermöglicht wird, wird das Nettoergebnis bei irgendeiner gegebenen Herstellungsrate den Übersättigungsgrad in der flüssigen Phase innerhalb des unteren Kristallisationsbereichs der Rückhaltezone weiter verringern und daher die dekantierte Mutterlauge **124**, welche aus dem System entfernt wird.

[0272] Der Pfropfströmungsbetrieb kann in Kombination mit hohem Feststoffgehalt auch im Hinblick auf die Produktivität ausgenutzt werden. Es ist gefunden worden, dass eine hohe Produktivität sogar dann verwirklicht werden kann, wenn die maximale Übersättigung, d. h. die Triebkraft für die Kristallisation, ausgedrückt als Differenz zwischen der N-(Phosphonomethyl)glycinkonzentration in der wässrigen Phase an irgendeiner Stelle innerhalb des Rezirkulationsweges und der Sättigungskonzentration des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts in der wässrigen flüssigen Phase an einer solchen Stelle, nicht größer als etwa 0,7 Gew.-% beträgt, bezogen auf die wässrige flüssige Phase; oder wo der integrierte mittlere Übersättigungsgrad gegenüber dem des Rezirkulationswegen nicht größer als 0,5% ist. Betrachtet man die Beziehung zwischen der Übersättigung und der Produktivität noch unter einem anderen Gesichtspunkt, kann das beschriebene Verfahren bei einer integrierten mittleren Übersättigung über der im Rezirkulationsweg effektiv arbeiten, wenn sie mindestens 0,2% unter dem Übersättigungsrad liegt, der erforderlich ist, um eine äquivalente Kristallisationsproduktivität pro Arbeitsvolumen eines Bezugsverdampfers bereitzustellen, welcher aus einer Verdampfungszone mit vollständiger Rückvermischung besteht, in welchem das Verhältnis von N-(Phosphomomethyl)glycinfeststoffen zu Mutterlauge gleich dem Verhältnis von durch die Verdampfungswirkung inkrementell erzeugten N-(Phosphomomethyl)glycinfeststoffen zu dadurch inkrementell erzeugter Mutterlauge ist.

[0273] Wegen der groben Teilchengröße der in Übereinstimmung mit dem in Fig. 12A dargestellten Verfahren hergestellten Kristalle, wird die Kapazität einer Zentrifuge oder eines Filters zur Entwässerung der Produktauf-

schlämmung **125** in Verbindung mit Einsparungen bei den Kapital- und Wartungskosten wesentlich erhöht. Bei Verwendung eines vertikalen Korbzentrifugensystems oder einer anderen Entwässerungsvorrichtung wird zum Beispiel ein kristallines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt mit einem relativ niedrigen Wassergehalt erhalten, welches z. B. beim Trocknen einen Verlust von nicht mehr als etwa 15 Gew.-%, weiter vorzugsweise von nicht mehr als etwa 8 Gew.-% aufweist. Eine niedrigere Feuchte des Zentrifugenkuchen führt direkt zu einer geringeren Verunreinigung des Zenrifugenkuchens mit Chloriden, NMG, nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat etc. Die Verwendung des adiabatischen Kristallisationssystems bietet folglich die Gelegenheit ein N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt mit einem außerordentlich hohem Reinheitsgrad herzustellen. Um die Zerreibung der N-(Phosphonomethyl)glycinkristalle auf ein Mindestmaß zu beschränken wird eine Propellerpumpe verwendet, um das Material im adiabatischen Kristallisatorsystem umzupumpen.

[0274] Das Kristallisationsverfahren von Fig. 12A erfolgt vorteilhafterweise adiabatisch, d. h. es gibt keinen nennenswerten Wärmeübergang in das oder aus dem System infolge des Wärmeübergangs in die oder aus der Dampf/Flüssigkeits-Trennzone, Rückhaltezone, Einspeismischung in die Dampf/Flüssigkeits-Trennzone, der sekundären Aufschlämmung, welche in die Dampf/-Flüssigkeits-Trennzone rezikuliert wird oder dem Zentrat, welches aus dem Zentrifugensystem zurückgeführt wird. Durch Verminderung des Drucks der Einspeisemischung wird, wie vorstehend beschrieben, eine ausreichende Verdampfung erzielt, um die flüssige Phase bis zu einem Grad abzukühlen, dass eine wesentliche Kristallisation von N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt erfolgt. Kapital- und Energieeinsparungen werden durch den Wegfall von Verdampferwärmetauschern realisiert und desgleichen durch Wegfall von Prozessausfallzeiten, welche benötigt werden, um den Belag von Wärmetauschern periodisch auszuheizen.

[0275] Außerdem kann ohne wesentliche Energiekosten für die Trennung ein Dekanatationsstrom **124** vorgesehen werden, welcher unschwer als Quelle für das Prozesswasser zum Rezyklieren zur (zu den) Oxidationszone(n) des Oxidationsreaktorsystems dienen kann. Nachdem die Kristallisation mit hoher Produktivität bei relativ begrenztem Übersättigungsgrad bewirkt werden kann, weist das zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) rezirkulierte Dekantat beinahe die theoretische Mindestkonzentration des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts auf. Weil die Produktivität des Oxidationsreaktionssystems typischerweise durch die Löslichkeit des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts im Reaktionsmischungsausfluss begrenzt sein kann, insbesondere wenn bei der Herstellung der freien Säureform von N-(Phosphonomethyl)glycin ein teilchenförmiger Katalysator verwendet wird, kann das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt im Rezirkulationsdekantat wenigsten geringfügig von der Nettoproduktivität des Oxidationsreaktorsystems durch die Begrenzung der Geschwindigkeit abweichen, mit der das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt darin umgewandelt werden kann, ohne die Löslichkeit des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts zu überschreiten. Dieser mäßige Nachteil, welcher mit der Rückführung des Dekantats verbunden ist, wird dadurch uriniert, dass beinahe die gesamte theoretische Maximalausbeute des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts im Kristallisator gewonnen wird, wodurch der Gehalt an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt im Wasserstrom, welcher zurückgeführt wird, auf das Mindestmaß herabgesetzt wird.

[0276] Obwohl das in Fig. 12A abgebildete System bevorzugt ist, wird der Fachmann erkennen, dass andere Optionen zur Einstellung und Aufrechterhaltung der hohen Verhältnisse von N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu Mutterlauge im Kristallisationsbereich der Rückhaltezone existieren, welche die Bereitstellung relativ grober Kristalle bewirken. Das Verfahren von Fig. 12A bewirkt die Zurückhaltung von Feststoffen in der Verdampfungszone; Das Verfahren könnte alternativ betrieben werden, um Feststoffe zur Verdampfungszone zurückzuführen. Wenn die Kristallisation zum Beispiel in einem Verdampfungkristallisator mit vollständiger Rückvermischung erfolgt, ist es möglich im Kristallisator einen hohen und disproportionierten Feststoffgehalt durch Zurückführen von kristallinem Produkt aus dem Filter oder der Zentrifuge, welche zur Gewinnung der N-(Phosphonomethyl)glycinfeststoffprodukte verwendet werden, einzustellen und aufrechtzuerhalten, indem entweder kein Filtrat/Zentrat zurückgeführt wird oder ein geringerer Anteil an Filtrat/Zentrat in Bezug auf die Feststoffe zurückgeführt wird. Wie der Fachmann jedoch erkennen wird, ist letzteres Betriebsschema mit dem Nachteil einer kapitalintensiven Filter- oder Zentrifugenkapazität verbunden. Ein beträchtlicher Vorteil des bevorzugten Verfahrens von Fig. 12A ist die Erzielung eines hohen Feststoffgehalts durch Dekantation anstatt teuerer mechanischer Mittel zur Feststoff/Flüssigkeits-Trennung.

[0277] Überaschenderweise ist gefunden worden, dass sich beim Betrieb des adiabatischen Kristallisators in der bevorzugten, vorstehend beschriebenen Weise, die Konzentrierung der Produktaufschlämmung bei der Dekantation (wie durch Verwendung eines Hydrocyklons) vor der Einführung der Aufschlämmung in eine Zentrifuge erübrigt.

[0278] Fig. 13 gibt ein Beispiel einer bevorzugten Ausführungsform wieder, bei der das Verfahren einen adiabatischen Kristallisator in Reihe mit einem nicht-adiabatischen Kristallisator umfasst.

[0279] Viele der verschiedenen in Fig. 13 dargestellten Ströme entsprechen denen, welche vorstehend für nicht-adiabatische Kristallisatoren und adiabatische Kristallisatoren allein beschrieben worden sind. Ein wässriger Einspeisestrom **601**, welcher das N-(Phosphonomethyl)iminiodiessigsäuresubstrat umfasst, wird in ein Oxidationsreaktorsystem eingeführt, welches eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) umfasst, worin das Substrat unter Bildung einer N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfassenden Oxidationsreaktionsmischung **605** oxidiert wird. Die Oxidationsreaktionsmischung **605** kann wahlweise durch einen Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **607** geleitet werden. Der Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **607** erniedrigt den Druck über der Reaktionsmischung **605** bis zu einem gewissen Grad und veranlasst gelöstes CO_2 aus der Mischung zu entweichen und aus dem Entlüftungsbehälter zu entweichen. In den Vorkristallisatorentlüftungsbehälter kann eine Sauerstoffquelle (z. B. O_2-haltiges Gas) eingeführt werden, um in der Reaktionsmischung **605** sowohl weiteres N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat zu oxidieren, welches in der/den Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **603** nicht oxidiert worden ist, als auch in der Reaktionsmischung **605** vorliegenden Formaldehyd und sauere Nebenprodukte weiter zu oxidieren. Auf diese Weise fungiert der Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **607** als eine dem Reaktorsystem **603** nachgeschaltete Oxidationsreaktionszone.

[0280] Ein Kristallisatoreinspeisestrom **614**, welcher den Hauptanteil des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts umfasst, wird in den adiabatischen Kristallisator **615** eingeführt. Der Betrieb des adiabatischen Kristallisators **615** liefert den Dampf **617** (d. h. das Überkopfprodukt des adiabatischen Kristallisators), der aus dem Kopf des Kristallisators abgeführt wird, einen Dekantatstrom **624** (d. h. eine primäre Mutterlauge), welcher aus dem Kristallisator abgezogen wird und ein primäres Kristallisationsaufschlämmungsprodukt **625**, welches ausgeschiedenes kristallines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst, das vom Boden des Kristallisators ausgetragen wird.

[0281] Wenigstens ein Teil des Überkopfprodukts **646** des adiabatischen Kristallisators und/oder wenigstens ein Teil **632** des abgezogenen Dekantats kann zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **603** zurückgeführt werden. Typischerweise wird das rezirkulierte Überkopfprodukt **617** des adiabatischen Kristallisators und/oder das abgezogene Dekantat **624** zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) zurückgeführt und als Quelle für Wasser zum Lösen des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats verwendet, um den Einspeisestrom **601** für das Reaktorsystem **603** zu bilden. Das rezirkulierte Überkopfprodukt **617** des adiabatischen Kristallisators **617** und/oder das abgezogene Dekantat **624** wird/werden in die am meisten stromaufwärts gelegene Oxidationsreaktionszone eingeführt, wenn das Reaktorsystem **603** zwei oder mehr Oxidationsreaktionszonen in Reihe umfasst. Das Zurückführen wenigstens eines Teils **632** des Dekantats **624** zum Oxidationsreaktorsystem ist vorteilhaft, weil es den Wasserbedarf und das Abfallvolumen aus dem System verringert. Es erlaubt oft auch die Gewinnung von zusätzlichem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aus dem im Dekantat **624** nicht umgesetzten N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat. Diese Rückführung ist zusätzlich vorteilhaft, weil es oft das Oxidieren weiterer Nebenprodukte wie Formaldehyd und Ameisensäure erlaubt. Das Zurückführen des Stroms **632** ist weiter vorteilhaft, weil es die Rückführung von Wasser direkt zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) aus dem Kristallisator **615** erlaubt, ohne dass zuerst Energie aufgewendet werden muss um das Wasser zu verdampfen (wie dies bei einem nicht-adiabatischen wärmegesteuerten Kristallisator der Fall ist, wie vorstehend erörtert). Weil das rezirkulierte Dekantat **632** auf einer relativ erhöhten Temperatur bleibt (am meisten vorzugsweise 60°C), kann das rezirkulierte Dekantat **632** dazu verwendet werden, den wässrigen Einspeisestrom **601** vorzuwärmen.

[0282] Insbesondere wenn der Katalysator ein kohlenstoffhaltiger Katalysator ist (und insbesondere, wenn ein solcher Katalysator auch ein Edelmetall enthält), ist es vorzuziehen, wenigstens einen Teil des Überkopfprodukts **617** des adiabatischen Kristallisators durch Mischen mit dem Katalysator indirekt zurückzuführen. Dies ist vorteilhaft, weil das Überkopfprodukt **617** des adiabatischen Kristallisators, wie vorstehend bemerkt, oft Formaldehyd und/oder Ameisensäure enthält, die beide als Reduktionsmittel wirken. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ferner ein Teil des Überkopfprodukts **617** des adiabatischen Kristallisators destilliert, um eine Lösung zu erhalten, deren Formaldehyd- und/oder Ameisensäurekonzentration(en) angereichert ist/sind. Diese angereicherte Lösung wird wiederum mit dem kohlenstoffhaltigen Katalysator in Berührung gebracht. Diese Reduktionsbehandlung kann, wie vorstehend bemerkt, in einem oder mehreren Katalysatorvorratsbehältern im Reaktorsystem **603** erfolgen.

[0283] Wenigstens eine Teil **649** des Überkopfprodukts **617** des adiabatischen Kristallisators und/oder wenigstens ein Teil **651** des abgezogenen Dekantats **624** kann aus dem System als Abfall ausgeschieden (d. h. verworfen) werden. Bei einem kontinuierlichen System unterstützt dieses Ausscheiden die Verringerung des

Aufbaus von Verunreinigungen im System. Dieser ausgeschiedene Abfall kann wiederum weiterbehandelt werden, um die Verunreinigungen nach auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren zu entfernen, wie vorstehend für die ausgeschiedenen Abfallströme aus der Zentrifuge stromabwärts des nicht-adiabatischen Kristallisators beschrieben. Wenigsten ein Teil **652** des abgezogenen Dekantats **624** kann alternativ zum nicht-adiabatischen Verdampfungskristallisator **663** weitergeleitet werden.

[0284] Die vom Boden des adiabatischen Kristallisators **615** abgezogene primäre N-(Phosphonomethyl)glycinproduktaufschlämmung **625** enthält den Hauptanteil des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts. Die Aufschlämmung **625** durchströmt typischerweise eine Zentrifuge **655**, um die Aufschlämmung **625** weiter zu konzentrieren und einen Nasskuchen **657** zu bilden, welcher das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt enthält. Die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts im Nasskuchen **657** beträgt normalerweise etwa 95% (bezogen auf das Gewicht aller Verbindungen außer Wasser).

[0285] Andererseits wird wenigstens ein Teil (vorzugsweise wenigstens etwa 1%, weiter vorzugsweise etwa 1% bis etwa 67%, sogar weiter vorzugsweise etwa 20% bis etwa 50%, sogar noch weiter vorzugsweise etwa 33%) des Zentrats **661** (d. h. der primären Mutterlauge) aus der Zentrifuge **655** zu einem wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator **663** geleitet, welcher Wärme an das Zentrat **661** abgibt, um Wasser und niedermolekulare Verunreinigungen zu verdampfen und den Überkopfdampfstrom **665** des Verdampfungskristallisators zu bilden. Ein Großteil des N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts fällt im flüssigen Medium **667** aus. Dieses flüssige Medium wird aus dem nicht-adiabatischen Verdampfungskristallisator **663** abgezogen und in ein Hydrozyklon **669** eingeführt, welches einen an ausgefallenem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt angereicherten produktreichen Strom **673** und einen an Feststoff ausgearmten Strom **671** liefert. Der produktreiche Strom **673** wird in eine Zentrifuge **675** eingeführt, welche ein Zentrat **677** bildet (welches an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt weiter ausgearmt ist) und einen N-(Phosphonomethyl)glycinproduktnasskuchen **679**. In den Fällen, in denen nicht das gesamte Zentrat **661** aus der Zentrifuge **655** in den nicht-adiabatischen Kristallisator **663** eingeführt wird, kann ein Teil **695** des Zentrats **661** zum adiabatischen Kristallisator **615** zurückgeführt und/oder über den Ausscheidestrom **693** ausgeschieden und zum Beispiel unter Verwendung der verschiedenen. vorstehend erörterten Behandlungsmethoden für Flüssigabfall behandelt werden.

[0286] Bei der in Fig. 13 dargestellten Ausführungsform kann wenigstens ein Teil des Überkopfprodukts **665** des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators zum Reaktorsystem **603** zurückgeführt werden. Oft wird ein Teil **685** zum Reaktorsystem **603** zurückgeführt und als Quelle für Wasser zum Lösen des N-(Phosphonomethly)iminodiessigsäuresubstrats verwendet, um den Einspeisestrom **601** für die Oxidationsreaktionszone(n) zu bilden. Insbesondere wenn der Katalysator ein kohlenstoffhaltiger Katalysator ist, kann ein Teil des Überkopfprodukts **665** des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators vorteilhafterweise auch dazu verwendet werden, die Katalysatoroberfläche zu reduzieren. Dies beruht auf der Tatsache, dass das Überkopfprodukt **665** des Verdampfungskristallisators oft Formaldehyd und/oder Ameisensäure enthält, die beide als Reduktionsmittel wirken, insbesondere gegenüber kohlenstoffhaltigen Katalysatoren. Die Reduktionsbehandlung kann in einem oder mehreren Katalysatorvorratsbehälter(n) des Reaktorsystems **603** erfolgen.

[0287] Wenigstens ein anderer Teil des Überkopfprodukts **665** des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators wird normalerweise als Ausscheidestrom **683** aus dem System ausgeschieden. Bei einem kontinuierlichen System hilft diese Ausscheidung die Menge an sich bildenden Verunreinigungen (insbesondere den Aufbau niedermolekularer Verunreinigungen) im System zu reduzieren. Der ausgeschiedene Abfall **683** kann wiederum behandelt werden, um die Verunreinigungen zu entfernen, wie vorstehend für den ausgeschiedenen Überkopfstrom aus adiabatischen Kristallisatoren und nicht-adiabatischen Kristallisatoren erörtert.

[0288] Vorzugsweise wird wenigstens ein Teil **689** des Zentrats **677** aus der Zentrifuge **675** zum wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator **663** (und/oder dem adiabatischen Kristallisator **615**) zur weiteren Gewinnung von N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zurückgeführt. Alternativ (oder zusätzlich) wird ein Teil **691** des Zentrats **677** zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **603** zurückgeführt, um nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat im Zentrat **677** in N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umzuwandeln. Ein Teil **687** des Zentrats **677** wird normalerweise auch aus dem System ausgeschieden. Bei einem kontinuierlichen System hilft diese Ausscheidung **687** die Menge an sich bildenden Verunreinigungen (insbesondere den Aufbau höhermolekularer Verunreinigungen) im System zu reduzieren. Der ausgeschiedene Abfall **687** kann weiterbehandelt werden, um die Verunreinigungen zu entfernen, wie zum Beispiel nach den gleichen Verfahren, wie vorstehend für die ausgeschiedenen flüssigen Abfälle aus adiabatischen und nicht-adiabatischen Kristallisatoren erörtert.

[0289] Bei einer alternativen Ausführungsform wird vorzugsweise (oder zusätzlich) zum Einspeisen des Zen-

trats **661** aus der Zentrifuge **655** in den nicht-adiabatischen Kristallisator **663**, wenigstens eine Teil **652** (vorzugsweise wenigstens etwa 1%, weiter vorzugsweise etwa 1% bis etwa 67%, sogar weiter vorzugsweise etwa 20% bis etwa 50%, sogar noch weiter vorzugsweise etwa 30 bis etwa 40% und sogar noch weiter vorzugsweise etwa 33%) des aus dem adiabatischen Kristallisator **615** abgezogenen Dekantats **624** in den nicht-adiabatischen Kristallisator **663** eingeführt. In diesem Fall kann das Zentrat **661** zum Beispiel (über den Strom **695**) zum adiabatischen Kristallisator **615** des Reaktorsystems **603** zurückgeführt werden, aus dem System (über den Strom **693**) ausgeschieden und/oder in den nicht-adiabatischen Kristallisator **663** eingeführt werden.

[0290] Fig. 14 zeigt ein Beispiel einer besonders bevorzugten Ausführungsform, worin das Verfahren einen adiabatischen Kristallisator **319** und einen nicht-adiabatischen Kristallisator **343** umfasst. Hier arbeiten der adiabatische Kristallisator **319** und der nicht-adiabatische Kristallisator **343** in semi-paralleler Weise.

[0291] Viele der in Fig. 14 dargestellten Ströme sind jenen analog, welche vorstehend für nicht-adiabatische Kristallisatoren und adiabatische Kristallisatoren allein beschrieben wurden. Ein wässriger Einspeisestrom **301**, welcher ein N-(Phosphonomethyl)iminoidiessigsäuresubstrat umfasst, wird gemeinsam mit Sauerstoff in ein Oxidationsreaktorsystem **303** eingespeist, welches eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) umfasst, worin das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in Anwesenheit eines Katalysators oxidativ gespalten wird, um eine Oxidationsreaktionsproduktlösung **305** zu bilden. Die aus der letzten Oxidationsreaktionszone des Reaktorsystems **303** abgezogene Oxidationsreaktionsproduktlösung **305** wird dann in einen Vorkristallisatorentlüftungsbehälter **306** eingeführt, um den Druck zu vermindern und den Großteil des gelösten CO_2 abzulüften. Bei der in Fig. 14 dargestellten Ausführungsform wird der resultierende Flüssigkeitsstrom **308** mit einem Katalysatorfilter **307** filtriert, um den im Flüssigkeitsstrom **308** suspendierten heterogenen teilchenförmigen Katalysator zu entfernen und einen Katalysatorrezirkulationsstrom **309** und ein Filtrat **311** zu bilden. Das Filtrat **311** wird in mehrere Fraktionen geteilt und ein Teil **317** (d. h. eine erste Fraktion der Reaktionsproduktlösung) wird in den adiabatischen Kristallisator **319** eingeführt, um eine primäre Produktaufschlämmung zu bilden, welche ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine primäre Mutterlauge umfasst, während ein anderer Teil **315** (d. h. eine zweite Fraktion der Reaktionsproduktlösung) in den nicht-adiabatischen wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator **343** eingeführt wird, um eine Verdampfungskristallisationsaufschlämmung **344** (d. h. eine sekundäre Produktaufschlämmung) herzustellen, welche ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine sekundäre Mutterlauge umfasst. Bei einer solchen Ausführungsform kann der Teil **315** des Filtrats **311**, welcher in den Verdampfungskristallisator **343** eingeführt wird, zuerst in einen Kristallisatoreinspeisebehälter (nicht dargestellt) eingeführt werden, wo er mit dem an Feststoff ausgearmten Hydrozyklonstrom **351** und/oder dem rezirkulierten Zentrat **365** gemischt wird. Zusätzlich zur Bereitstellung einer Mischgelegenheit kann ein solcher Behälter auch einen temporären Puffer vorsehen, um zum Beispiel Material während der Inbetriebnahme oder dem Abschalten aufzunehmen.

[0292] Der Betrieb des adiabatischen Kristallisators **319** liefert einen aus dem Kopf des Kristallisators entweichenden Dampf (d. h. das Überkopfprodukt des adiabatischen Kristallisators), einen aus dem Kristallisator abgezogenen Dektantstrom **232** (d. h. die primäre Mutterlauge) und eine primäre Kristallisationsproduktaufschlämmung **321**, welche ausgefallenes kristallines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und primäre Mutterlauge umfasst, welche vom Boden des Kristallisators abgezogen werden. Vorzugsweise wird wenigsten ein Teil (und vorzugsweise das gesamte) Überkopfprodukt **369** des adiabatischen Kristallisators und/oder das aus dem adiabatischen Kristallisator **319** abgezogene Dekantat **323** zur (zu den) Oxidationsreaktionszone(n) des Reaktorsystems **303** zurückgeführt. Typischerweise wird wenigstens ein Teil **377** des Überkopfprodukts **369** des adiabatischen Kristallisators und/oder ein Teil **324** des abgezogenen Dekantats **323** zum Reaktorsystem **303** zurückgeführt und als Wasserquelle für die Oxidationsreaktionszone(n) verwendet. Alternativ kann wenigstens ein Teil **325** des abgezogenen Dekantats **323** dem nicht-adiabatischen Verdampfungskristallisator **343** zugeführt werden. Wenigstens ein Teil des Überkopfprodukts **369** des adiabatischen Kristallisators kann (über den Strom **379**) indirekt zum Reaktorsystem **303** zurückgeführt werden, indem er zur Reduktion des Katalysators verwendet wird. Diese Reduktionsbehandlung erfolgt, wie vorstehend bemerkt, oft in (einem) Katalysatorvoratsbehälter(n) **373**.

[0293] Weil die an Feststoff ausgearmten Flüssigkeitsströme aus dem adiabatischen Kristallisator **319** (d. h. dem Dekantatstrom **323**) und aus der nachfolgenden Zentrifuge **331** (d. h. dem Konzentratstrom **335**) typischerweise eine niedrigere Konzentration an Verunreinigungen (insbesondere an höhermolekularen Verunreinigungen) aufweisen als der an Feststoff ausgearmte Strom **357** (d. h. das Zentrat) aus der Zentrifuge **355** (d. h. eine Feststoffkorbzentrifuge) stromabwärts des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators **343**, ist es normalerweise weiter vorzuziehen, das gesamte, aus dem adiabatischen Kristallisator **319** abgezogenen Dekantat **323** und wahlweise den gesamten an Feststoff ausgearmten Strom **335** aus der Zentrifuge **331** stromabwärts des adiabatischen Kristallisators **319** und wahlweise den gesamten an Feststoff ausgearmten Strom

335 aus der Zentrifuge **331** stromabwärts des adiabatischen Kristallisators **319** zum Reaktorsystem **303** zurückzuführen, indem der feststoffarme Strom **357** (d. h. das Zentrat) der Zentrifuge **355** stromabwärts des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators **343** (über den Ausscheidestrom **361**) zum Ausscheiden höhermolekularer Verunreinigungen aus dem System verwendet wird. Das Ausscheiden ist bei kontinuierlichen Systemen von Vorteil, weil es die Geschwindigkeit des Aufbaus von Verunreinigungen im System verringert, was die Rückführung der feststoffarmen Ströme (d. h. der Ströme **323** und **335**) aus dem adiabatischen Kristallisator **319** leichter durchführbar macht. Dieser ausgeschiedene Abfall **361** kann, ähnlich den vorstehend erörterten ausgeschiedenen Abfallströmen, zum Beispiel durch weitere Kristallisation behandelt werden. Er kann auch durch Verfahren behandelt werden, wie sie von Smith in US-A 5,606,107 beschrieben wurden. Er kann zum Beispiel zusätzlich durch ein Verfahren behandelt werden, welches im Detail von Morgernstern et al. in US-A 6,005,140 beschrieben wurde. Er kann ferner nach einem Verfahren behandelt werden, welches im Detail von Grabiak et al. in US-A 4,851,131 beschrieben wurde.

[0294] Andererseits wird der an Feststoff ausgearmte Strom **335** aus der Zentrifuge **331** stromabwärts des adiabatischen Kristallisators **319** typischerweise vollständig, zum Beispiel (über den Strom **337**), zum adiabatischen Kristallisator **319** oder (über den Strom **341**) zum Reaktorsystem **303** zurückgeführt. Der an Feststoff ausgearmte Strom **351** aus dem Hydrozyklon **349** stromabwärts des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators **343** kann zum Verdampfungskristallisator zurückgeführt werden. Irgendwelche nicht ausgeschiedenen Teile **365** des an Feststoff ausgearmten Stroms **357** aus der Zentrifuge **355** stromabwärts des Verdampfungskristallisators **343** werden typischerweise zum Verdampfungskristallisator zurückgeführt. Wenigstens ein Teil des Überkopfprodukts **345** des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators wird aus dem System typischerweise über den Strom **347** abgezogen, obwohl ein Teil **350** wahlweise zum Oxidationsreaktorsystem **303** direkt über den Strom **383** oder indirekt über den Strom **381** zurückgeführt wird, indem er als Reduktionsmittel für den Katalysator verwendet wird.

[0295] Vorzugsweise werden etwa 30% bis etwa 85%, weiter vorzugsweise etwa 50% bis etwa 80% und sogar weiter vorzugsweise etwa 65% bis 75% der Oxidationsreaktionsmischung in Abwesenheit des Katalysators (d. h. Strom **311**) in den adiabatischen Kristallisator **319** über den Strom **317** als die primäre Fraktion eingeführt, während der restliche Teil in den nicht-adiabatischen, wärmegesteuerten Kristallisator **343** über den Strom **315** als sekundäre Fraktion eingeführt wird. Das Gewichtsverhältnis der sekundären Fraktion **315** zum in das System eingespeisten N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat beträgt vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 9, weiter vorzugsweise etwa 2 bis etwa 7, sogar weiter vorzugsweise etwa 2,5 bis 4.

[0296] Ausführungsformen, welche einen adiabatischen Kristallisator und einen wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator in semi-paralleler Weise betreiben (wie der in Fig. 14 gezeigte) sind typischerweise stärker bevorzugt als Ausführungsformen, welche einen adiabatischen Kristallisator und einen Verdampfungskristallisator in Reihe betreiben. Dies beruht zum Beispiel auf der Tatsache, dass bei einer gegebenen Größe des Verdampfungskristallisators generell eine größere Kristallisationskapazität erhalten werden kann, wenn die Kristallisatoren parallel angeordnet sind. Dies bietet eine größere Flexibilität bei der Umrüstung bestehender Anlagen.

[0297] Das System in Fig. 14 liefert zwei Ströme von N-(Phosphonomethyl)glycinnasskuchen: einen Nasskuchenstrom **333** aus der Zentrifuge **331** stromabwärts des adiabatischen Kristallisators **319**, und einen Nasskuchenstrom **359** aus der Zentrifuge **355** stromabwärts des wärmegesteuerten Verdampfungskristallisators **343**. Normalerweise besitzt der Nasskuchenstrom **333** aus dem adiabatischen Kristallisator **319** vorzugsweise eine N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkonzentration von mindestens 90% (des Gewichts aller Verbindungen außer Wasser), weiter vorzugsweise mindestens 95% (des Gewichts aller Verbindungen außer Wasser) und sogar weiter vorzugsweise mindestens etwa 99% (des Gewichts aller Verbindungen außer Wasser), während der Nasskuchenstrom **359** aus dem Verdampfungskristallisator **343** eine N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkonzentration von mindestens etwa 85% (des Gewichts aller Verbindungen außer Wasser), weiter vorzugsweise mindestens 90% (des Gewichts aller Verbindungen außer Wasser) und sogar weiter vorzugsweise mindestens etwa 95% (des Gewichts aller Verbindungen außer Wasser) aufweist. Die Reinheit des Nasskuchens **333** aus dem adiabatischen Kristallisatorabschnitt **319** ist typischerweise größer als die Reinheit des Nasskuchens **359** aus dem wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator **343**.

[0298] Es ist oft vorteilhaft diese beiden Nasskuchen **333** und **359** zu kombinieren. Diese Kombination erlaubt aufgrund der größeren Reinheitsgrade, welche normalerweise aus dem vom adiabatischen Kristallisator **319** gelieferten Nasskuchen **333** erhalten werden, geringere Reinheitsgrade im Nasskuchen **359** aus dem Verdampfungskristallisator **343** zu tolerieren. Stammt demzufolge zum Beispiel 45% des kombinierten Nasskuchens vom Verdampfungskristallisator **343** und 55% des kombinierten Nasskuchens vom adiabatischen Kris-

tallisator **319**, kann der Reinheitsgrad des Nasskuchens **359** aus dem Verdampfungskristallisator **343** nur bis zu 90,2 Gew.-% betragen, um einen kombinierten Reinheitsgrad von mindestens 95 Gew.-% zu erzielen, wenn der Nasskuchen **333** aus dem adiabatischen Kristallisator **319** eine Reinheit von 99 Gew.-% aufweist. Normalerweise ist es erwünscht, dass ein kombinierter Nasskuchen eine N-(Phosphonomethyl)glycinkonzentration von mindestens etwa 95% (des Gewichts aller Verbindungen außer Wasser) und weiter vorzugsweise etwa 96% (des Gewichts aller Verbindungen außer Wasser) aufweist.

[0299] Fig. 14A zeigt ein Beispiel einer anderen bevorzugten Ausführungsform, wobei das Verfahren einen adiabatischen Kristallisator und einen nicht-adiabatischen, mit Wärme betriebenen Verdampfungskristallisator umfasst, die in einer semi-parallelen Weise betrieben werden, wie vorstehend bei Fig. 14 beschrieben. Dieses Reaktionssystem schließt jedoch weiterhin ein sekundäres Reaktorsystem ein, welches eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) umfasst, die in Verbindung mit der Fraktion der Reaktionsproduktmischung aus dem primären Oxidationsreaktorsystem verwendet wird/werden, die zum mit Wärme angetriebenen Verdampfungskristallisator geleitet wird.

[0300] Viele der in Fig. 14A dargestellten Ströme sind jenen analog, welche vorstehend für das in Fig. 14 dargestellte Reaktionssystem beschrieben sind, in dem der adiabatische Kristallisator **319** und der wärmegesteuerte Verdampfungskristallisator **343** in semi-paralleler Weise betrieben werden. Ein wässriger Einspeisestrom **302**, welcher ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst, wird gemeinsam mit Sauerstoff in ein primäres Oxidationsreaktorsystem **303** eingeführt, welches eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) umfasst, worin das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in Anwesenheit eines Katalysators oxidativ gespalten wird, um eine Reaktionsproduktlösung **305** zu bilden, welche N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst. Die Reaktionsproduktlösung **305** aus dem primären Reaktorsystem **303** wird nach der Abtrennung des Katalysators (z. B. durch Filtration), sofern erforderlich, in mehrere Fraktionen geteilt, umfassend eine primäre Fraktion **317** und eine sekundäre Oxidationsreaktoreinspeisefraktion **315**. Die primäre Fraktion **317** wird in den adiabatischen Kristallisator **319** eingeführt und durch Schnellverdampfung von Wasser daraus unter verminderten Druckbedingungen gekühlt, um das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu gewinnen, wie vorstehend beschrieben. Die sekundäre Oxidationsreaktoreinspeisefraktion **315** wird in ein sekundäres Oxidationsreaktorsystem **316** eingeführt, welches eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) umfasst, in der/denen nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat oxidiert wird, um einen sekundären Oxidationsreaktorausfluss **318** zu bilden, welcher N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst. Die sekundäre Reaktoreinspeisefraktion **315** kann vor der Einführung in das sekundäre Oxidationsreaktorsystem **316** gekühlt werden, um im primären Oxidationsreaktorsystem **303** erzeugte exotherme Wärme abzuführen und die Bildung von Nebenprodukten zu verringern. Der Reaktorausfluss **318** wird in den nicht-adiabatischen, wärmegesteuerten Verdampfungskristallisator eingeführt, worin daraus Wasser verdampft wird, um das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, wie vorstehend beschrieben, auszufällen und zu gewinnen.

[0301] Im Reaktionssystem von Fig. 14A kann das primäre und sekundäre Reaktorsystem **303** bzw. **315** selbstverständlich eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) einschließen, die von verschiedenen Reaktorkonfigurationen bereitgestellt werden, einschließend zum Beispiel die hierin vorstehend beschriebenen kontinuierlichen Reaktorsysteme. Zum Zwecke der Erläuterung kann das primäre Reaktorsystem **303** einen einzelnen Rührbehälterreaktor umfassen, wie in den Fig. 2, Fig. 2A und Fig. 2B dargestellt, zwei Rührbehälterreaktoren in Reihe, wie in den Fig. 3–Fig. 6 dargestellt, oder einen oder mehrere Festbettreaktoren, wie in Fig. 8 dargestellt. Bei einer Ausführungsform umfasst das primäre Reaktorsystem **303** eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n) in Reihe und die Reaktionsproduktlösung **305** wird aus der letzten Oxidationsreaktionszone in der Reihe abgezogen und bei Bedarf filtriert. Die Reaktionsproduktlösung **305** kann jedoch selbstverständlich vor der letzten Oxidationsreaktionszone des primären Reaktorsystems **303** so geteilt werden, das die primäre Fraktion **317** die restliche(n) Oxidationsreaktionszone(n) des primären Reaktorsystems durchströmt, ehe es in den adiabatischen Kristallisator **319** eingeführt wird.

[0302] Das sekundäre Reaktorsystem **316** umfasst vorzugsweise eine oder mehrere Oxidationsreaktionszone(n), welche von einem oder mehreren Festbettreaktoren oder Rührbehälterreaktoren bereitgestellt werden, welche eine teilchenförmige Katalysatoraufschlämmung oder Kombinationen hiervon verwenden. Festbettreaktoren sind jedoch im Allgemeinen stärker bevorzugt, weil sich im sekundären Reaktorsystem **316** ein Katalysatorrezirkulationsmechanismus, einschließlich eines Katalysatorsfilters, erübrigt. Außerdem werden Probleme, welche die Abführung der exothermen Reaktionswärme und die Temperaturregelung betreffen, welche auftreten, wenn ein Festbettreaktor als erste Oxidationsreaktionszone im primären Reaktorsystem **303** dient, im sekundären Reaktorsystem **316** weitgehend umgangen, weil der Hauptanteil des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats vorzugsweise im primären Reaktorsystem **303** oxidiert wird. Folglich kann/können die

Oxidationsreaktionszone(n) im sekundären Reaktorsystem adiabatisch betrieben werden. In Übereinstimmung mit einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das sekundäre Reaktorsystem **316** eine einzelne Oxidationsreaktionszone, welche von einem Festbettreaktor bereitgestellt wird. Ein solcher Festbettreaktor wird vorzugsweise mit Parallelströmung von Gas und Flüssigkeit in der Oxidationsreaktionszone betrieben.

[0303] Die Anwesenheit des sekundären Reaktorsystems **316** in dem in Fig. 14A dargestellten Reaktionssystems ermöglicht es, das primäre Reaktorsystem **303** in einer solchen Weise auszulegen und zu betreiben, dass höhere Konzentrationen an nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in der Reaktionsmischung **305** erlaubt sind. Die zweite oder folgenden Oxidationsreaktionszone(n) des primären Reaktorsystems **303** können zum Beispiel beträchtlich kleiner dimensioniert oder vollständig weggelassen werden (d. h. das primäre Reaktorsystem **303** kann eine einzige Oxidationsreaktionszone umfassen). Die Konzentration an nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)imonodiessigsäuresubstrat in der Reaktionsproduktlösung **305**, und folglich in der primären Fraktion **317**, welche dem adiabatischen Kristallisator **319** zugeführt wird, wird nichtsdestoweniger vorzugsweise ausreichend niedrig gehalten, um die Ausfällung von nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat bei der herrschenden Stromtemperatur zu vermeiden. Bei typischen Betriebstemperaturen des adiabatischen Kristallisators (z. B. 60°C) ist die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in der Reaktionsproduktlösung **305** nicht größer als etwa 2 Gew.-%. Um jedoch den Vorteil des Vorliegens des sekundären Reaktorsystems **316** zu nutzen, welches es erlaubt, die Dimension und den Betrieb des primären Reaktorsystems **303** wirtschaftlicher zu gestalten, beträgt die Konzentration des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in der Reaktionsproduktlösung **305** vorzugsweise wenigstens 0,2 Gew.-% und weiter vorzugsweise wenigstens etwa 0,5 Gew.-%.

[0304] Nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuressubstrat in der primären Fraktion **317** zur Einführung in den adiabatischen Kristallisator **319** wird vorzugsweise wiedergewonnen und über das aus dem adiabatischen Krtstallisator **319** abgezogene Dekantat **323** in das primäre Reaktorsystem **303** zurückgeführt, ebenso wie durch wahlweise Rückführung wenigstens eines Teils des an Feststoff ausgearmten Stroms **335** aus der Zentrifuge **331** stromabwärts des adiabatischen Kristallisators **319** über den Strom **341** in das primäre Reaktorsystem. Bei Einsatz einer stark entwässernden Zentrifuge (z. B. einer Vertikalkorbzentrifuge) als Zentrifuge **331**, wird die Rückgewinnung von nicht umgesetztem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat aus dem an Feststoff ausgearmten Strom **335** erhöht, während die Fraktion des im Nasskuchenstrom **333** enthaltenen, nicht umgesetzten N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats vorteilhafterweise auf das Mindestmaß beschränkt wird.

[0305] Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das in Fig. 13 dargestellte System durch Erweiterung durch ein sekundäres Reaktorsystem modifiziert werden, um nicht umgesetztes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat im Zentrat **661** aus der Zentrifuge **655** stromaufwärts des nicht-adiabatischen Verdampfungskristallisators **663** weiter zu oxidieren. Es ist seit langen bekannt gewesen, dass insbesondere dann, wenn das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt das N-(Phosphonomethyl)glycin selbst ist, das Produkt zu verschiedenen Salzen oder Estern umgewandelt werden kann, um seine Löslichkeit in Wasser zu erhöhen, so dass es für die kommerzielle Verwendung leichter zugänglich ist. Dies wird zum Beispiel von Franz in den US-Patenten 3,977,860 und 4,405,531 allgemein erörtert. Bevorzugte N-(Phosphonomethyl)glycinsalze schließen zum Beispiel Alkalimetallsalze (insbesondere das Kaliumsalz), Alkanolaminsalze (insbesondere das Monoethanolaminsalz), Alkylaminsalze (insbesondere das Isopropylaminsalz) und Alkylsulfoniumsalze (insbesondere das Trimethylsulfoniumsalz) ein. Das Isopropylaminsalz von N-(Phosphonomethyl)glycin ist besonders bevorzugt. Vergleiche z. B. Bugg et al., US-A 5,994,269. Dieses Salz weist typischerweise eine größere Aktivität auf als die freie Säure und ist zum Beispiel bei 25°C näherungsweise 40-mal löslicher als die freie Säure.

[0306] Bei einigen Ausführungsformen dieser Erfindung umfasst das in der/den Oxidationsreaktionszone(n) gebildete N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt einen Ester oder ein Salz, deren Konzentration groß genug ist, um eine Mischung mit der kommerziell gewünschten Konzentration zu bilden. In jenen Fällen kann der Wunsch nach Verfahrensschritten (z. B. Kristallisation, Hydrozyklonierung, Zentrifugieren und dergleichen) zur Konzentrierung des Produkts beträchtlich vermindert sein oder vollkommen wegfallen. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn der Katalysator der vorstehend erörterte tiefenreduzierte Katalysator ist, der typischerweise eine Reaktionsmischung mit einer niedrigen Konzentration an Verunreinigungen bildet und folglich eine geringe oder keine Reinigung erfordert.

[0307] Bei manchen Ausführungsformen ist zum Beispiel das in der/den Oxidationsreaktionszone(n) gebildete N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt das Isopropylaminsalz des N-(Phosphonomethyl)glycins. Bei den weiter

bevorzugten Oxidationsbetriebstemperaturen (d. h. von etwa 95 bis etwa 105°C), bleibt ein solches Produkt bei Konzentrationen von bis zu etwa 50 Gew.-% oder mehr löslich. Das Salzprodukt kann in der/den Oxidationsreaktionszone(n) gebildet werden durch (a) Verwendung des Isoproylaminsalzes von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure als Substrat, (b) Einführen von Isopropylamin in die Oxidationsreaktionszone(n) um das Oxidationsprodukt zu Aminieren während es sich in der/den Oxidationsreaktionszone(n) befindet, und (c) Einführen von Isopropylamin in einen Behälter stromabwärts der/den Oxidationsreaktionszone(n) und vor der Katalysatorfiltration. Wenn es mehr als eine Oxidationsreaktionszone in Reihe gibt, ist es normalerweise vorzuziehen (obwohl nicht unbedingt erforderlich), das Isopropylaminsalz der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure als Substrat zu verwenden und/oder das Isopropylamin in die erste der Oxidationsreaktionszonen einzuführen. Ungeachtet dessen liegt vorzugsweise mindestens ein Äquivalent (oder weiter vorzugsweise geringfügig mehr als ein Äquivalent) Isopropylaminkationen pro Mol gebildetes N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt vor. Diese die Bildung des Isopropylaminsalz betreffenden Grundsätze gelten selbstverständlich allgemein für die Bildung anderer Salze, z. B. der Alkalimetallsalze (insbesondere das Kaliumsalz), die Alkanolaminsalze (insbesondere das Monoethanolaminsalz), die Alkylaminsalze, abgesehen vom Isoproylaminsalz, und die Alkylsulfoniumsalze (insbesondere das Trimethylsulfoniumsalz).

Beispiele

[0308] Die folgenden Beispiele sind lediglich dafür vorgesehen die vorliegende Erfindung weiter zu veranschaulichen und zu erklären. Diese Erfindung sollte daher nicht auf irgendwelche Details in diesen Beispielen beschränkt werden.

Beispiel 1

Herstellung eines Katalysators, welcher mit Eisen legiertes Platin umfasst

[0309] Zur Herstellung des Katalysators, welcher mit Eisen legiertes Platin umfasst, werden ungefähr 10 g Aktivkohle in etwa 180 ml Wasser aufgeschlämmt. Als Nächstes werden 0,27 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und 1,39 g H_2PtCl_6-Hydrat gemeinsam in etwa 60 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird der Kohlenstoffaufschlämmung während eines Zeitraums von etwa 30 min tropfenweise zugesetzt. Während der Zugabe fiel der pH der Aufschlämmung ab und wurde unter Verwendung von verdünnter NaOH-Lösung (d. h. eine 1,0 bis 2,5 M NaOH-Lösung) bei etwa 4,4 bis etwa 4,8 gehalten. Danach wurde die Aufschlämmung weitere 30 min bei einem pH von etwa 4,7 gerührt. Die Aufschlämmung wurde dann unter Aufrechterhaltung eines pHs von etwa 4,7 unter N_2 mit einer Rate von etwa 2°C/min auf 70°C erwärmt. Nach Erreichen von 70°C wurde der pH durch Zugabe der verdünnten NaOH-Lösung während eines Zeitraums von etwa 30 min langsam auf 6,0 angehoben. Das Rühren wurde während eines Zeitraums von etwa 10 min fortgesetzt, bis sich der pH bei etwa 6,0 stabilisiert hatte. Die Aufschlämmung wurde dann unter N_2 auf etwa 35°C abgekühlt. Die Aufschlämmung wurde anschließend filtriert und der Kuchen 3-mal mit ungefähr 800 ml Wasser gewaschen. Der Kuchen wurde dann bei 125°C unter Vakuum getrocknet. Dies lieferte beim Tempern bei 690°C in 20% H_2 und 80% AR während 1–6 h einen Katalysator, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen auf Kohlenstoff enthält.

[0310] Dieser Katalysator wurde mittels Elektronenmikroskopie analysiert, wie in Beispiel 3 in größerem Detail beschrieben. Ein mittels TEM erhaltendes Abbild des Kohlenstoffträgers zeigte, dass die legierten Metallteilchen durch den Kohlenstoffträger hindurch hoch dispergiert und einheitlich verteilt waren (Die weißen Punkte repräsentieren die Metallteilchen; Und von den Unterschieden der Hintergrundintensität wird angenommen, dass sie die Änderungen der lokalen Dichte des porösen Kohlenstoffs wiederspiegeln). Die mittlere Teilchengröße betrug etwa 3,5 nm und der mittlere Abstand zwischen den Teilchen betrug etwa 20 nm. Ein hochauflösendes Röntgenspektrum eines einzelnen Metallteilchens des Katalysators zeigte, dass sowohl Platin- als auch Eisenpeaks vorlagen (Die Kupferpeaks stammten von der Beugung des Kupfergitters). Die quantitative Analyse der hochauflösenden Röntgenspektren von unterschiedlichen einzelnen Metallteilchen zeigte, dass die Zusammensetzung der Teilchen innerhalb der Fehlergrenzen mit der Größe oder der Lage der Metallteilchen auf der Katalysatoroberfläche nicht schwankten.

Beispiel 2

Herstellung eines Pt/Fe/Sn auf Kohlenstoffkatalysators

[0311] Ungefähr 10 g Aktivkohle wurden in etwa 90 ml Wasser aufgeschlämmt. Als Nächstes wurden etwa 0,2 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 250 ml 0,025 M HCl gelöst. gelöst. Diese Lösung wurde der Kohlenstoffaufschlämmung tropfenweise zugesetzt. Nach erfolgter Zugabe der gesamten Lösung wurde die Aufschlämmung 3 h gerührt.

Dann wurde der pH langsam mit einer verdünnten NaOH-Lösung (d. h. eine 1,0 bis 2,5 M NaOH-Lösung) auf 9,0 eingestellt und die Aufschlämmung noch einige Stunden gerührt. Als Nächstes wurde die Aufschlämmung filtriert und mit einer reichlichen Menge Wasser gewaschen bis das Filtrat eine konstante Leitfähigkeit erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet. Dies lieferte 0,9 Gew.-% Zinn auf Kohlenstoff. Etwa 6 g von diesem 0,9 Gew.-% Zinn auf Kohlenstoff wurden in etwa 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Dann wurden 0,23 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ und 0,85 g H_2PtCl_6 gemeinsam in etwa 150 ml Wasser gelöst und der Aufschlämmung tropfenweise zugesetzt. Nach Zugabe der gesamten Lösung wurde die Aufschlämmung 4 h gerührt und dann filtriert, um das überschüssige Eisen (~80 Gew.-%) zu entfernen. Der Nasskuchen wurde erneut in 480 ml Wasser aufgeschlämmt. Nachdem der pH der Aufschlämmung mit verdünnter NaOH-Lösung auf 9–10 eingestellt worden war, wurde die Aufschlämmung noch einige Stunden weitergerührt. Als Nächstes wurde die Aufschlämmung filtriert und mit einer reichlichen Menge Wasser gewaschen, bis das Filtrat eine konstante Leitfähigkeit aufwies. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet. Dieser lieferte bei der Hochtemperaturreduktion durch Erhitzen aus 700–750°C in 20% H_2 und 80% AR während 1–6 h einen Katalysator, welcher 4,9 Gew.-% Pt, und 0,9 Gew.-% Zinn und 0,1 Gew.-% Eisen auf Kohlenstoff enthält.

Beispiel 3

Elektronenmikroskopische Charakterisierung von Katalysatoren

[0312] Es wurden elektronenmikroskopische Verfahren verwendet, um die Größe, die räumliche Verteilung und die Zusammensetzung der Metallteilchen des in Beispiel 1 hergestellten Katalysators zu analysieren. Vor der Analyse des Katalysators wurde der Katalysator zuerst in ein EM Bed 812-Harz (Electron Microscopy Sciences, Fort Washington, PA) eingebettet. Das Harz wurde dann bei etwa 60°C während ungefähr 14 h polymerisiert. Der resultierende gehärtete Block wurde mittels Ultramikrotom in Scheiben mit einer Dicke von etwa 50 nm geschnitten. Diese Scheiben wurden kann für die elektronenmikroskopische Beobachtung auf ein 200 mesh Kupfergitter transferiert.

[0313] Es erfolgten hochauflösende analytische elektronenmikroskopische Versuche in einem auf ein Transmissionsrasterelektronenmikroskop ausgelegten Vakuumgenerator (Modell Nr. VG HB501, Vacuum Generators, East Brinstead, England) mit einer Bildauflösung von weniger als 0,3 nm. Das Mikroskop wurde mit 100 kV betrieben. Das Vakuum im Bereich der Probenkammer betrug weniger als 10^{-6} Pa. Es wurde ein digitales Bildverarbeitungssystem (ES Vison Data Acquisition Systems, EmiSpec Sys., Inc., Tempe, AT) verwendet, um hochaufgelöste elektronenmikroskopische Abbildungen zu erhalten. Es wurde ein fensterloses energiedispersives Röntgenspektrometer (Link LZ-5 EDS Windowless Detector, Modell E5863, High Wycomb, Bucks, England) verwendet, um von einzelnen Metallteilchen Röntgenspektren mit hoher Energieauflösung zu gewinnen. Zur Beobachtung der Metallteilchen wurde wegen der Empfindlichkeit bei hohen Atomzahlen die anulare Hochwinkeldunkelfeldmikroskopie (HAADF) verwendet. Es wurde eine Elektronenprobengröße von weniger als etwa 0,5 nm verwendet, um die HAADF-Abbildungen zu erhalten und eine Probengröße von weniger als 1 nm, um die Röntgenspektren mit hoher Energieauflösung zu erhalten.

Beispiel 4

Wirkung eines Zusatzaktivators

[0314] Dieses Beispiel zeigt die Verwendung und die Vorteile des Mischens eines Zusatzaktivators mit einem Kohlenstoff getragenen edelmetallhaltigen Oxidationskatalysator.

A. Vergleich der Wirkungen auf eine NPMIDA-Oxidationsreaktion, verursacht durch Mischen eines Kohlenstoff-getragenen edelmetallhaltigen Katalysators mit verschiedenen Mengen und Quellen von Wismut

[0315] Es erfolgten mehrere N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionen in Einzelchargen. Bei jeder Reaktion wurde dem Reaktionsmedium eine unterschiedliche Menge Wismut zugesetzt. Die Wismutquelle war entweder (Bi_2CO_3, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ oder Bi_2O_3. Die verwendete Wismutmenge entsprach einem Wismut zu N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure-Verhältnis von 1:10.000; 1:2000 oder 1:1000. Es wurde auch eine Kontrolle ohne Zusatz von Wismut durchgeführt.

[0316] Jede N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidation erfolgte in Anwesenheit eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt (Dieser Katalysator wurde nach einem Verfahren ähnlich dem für Beispiel 1 beschriebenen hergestellt). Die Reaktion erfolgte in einem 1000 ml Edelstahlreaktor (Autoclave Engineers, Pittsburgh, PA) unter Verwendung von 2,5 g Katalysator (0,5 Gew.-% der gesamten Re-

aktionsmasse), 60,5 g N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (12,1 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, einem Druck von 758 kPa (110 psig), einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 Upm. Die Sauerstoffeinspeiserate betrug während der ersten 22 min 392 ml/min und dann 125 ml/min, bis die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure im Wesentlichen verbraucht war.

[0317] Tabelle 14 gibt die Ergebnisse wieder. Bei allen Versuchen, bei denen eine Wismutverbindung verwendet wurde, betrugen die Formaldehyd-, Ameisensäure- und NMG-Gehalte weniger als die in der Kontrolle.

Tabelle 14

Direkte Zugabe von Wismut aus verschiedenen Quellen und Anteilen

Menge & Quelle der Bi-Zugabe	Glyph. (%)**	NPMIDA (%)**	CH_2O (mg/g)***	HCO_2H (mg/g)***	AMPA/ MAMPA (mg/g)***	NMG (mg/g)***	Laufzeit (min.)
0 (Kontrolle)	8,2	ND	4,0	22,5	9,4	2,0	39,3
0,0074 g BiO_2CO_3 (100 ppm*)	8,1	ND	2,6	3,8	10,9	ND	54,1
0,037 g BiO_2CO_3 (500 ppm)	7,8	ND	1,8	1,4	14,5	ND	58,2
0,074 g BiO_2CO_3 (1000 ppm)	7,7	ND	2,0	1,3	16,4	ND	60,2
0,0141 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (100 ppm)	8,1	ND	2,4	3,0	11,2	ND	53,2
0,070 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (500 ppm)	7,7	ND	1,9	1,4	14,4	ND	58,5
0,141 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (1000 ppm)	7,6	ND	2,0	1,2	16,2	ND	59,2
0,0067 g Bi_2O_3 (100 ppm)	8,1	ND	2,5	3,5	13,9	ND	48
0,034 g Bi_2O_3 (500 ppm)	7,6	ND	2,0	1,4	15,1	ND	58,7
0,067 g Bi_2O_3 (1000 ppm)	7,6	ND	2,0	1,2	17,3	ND	60,6

* ppm bedeutet ein Bi/N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure Verhältnis von 1:1.000.000
** (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) × 100%
*** mg = Gramm Glyphosat, produziert

„ND" bedeutet nicht nachweisbar

B. Wirkung der Wismutzugabe auf die folgenden, mit dem Katalysator in Berührung gebrachten NPMI-DA-Chargen

[0318] Es erfolgten vier Versuche mit jeweils 6 Prüfläufen (d. h. bei jedem der 4 Versuche erfolgten 6 Chargenreaktionen in Folge), um die Wirkung von (1) der anfänglichen Wismutzugabe auf die folgenden Reaktionschargen gegenüber der anfänglichen Wismutzugabe, und (2) die zusätzliche Zugabe zu einer oder mehreren der nachfolgenden Reaktionsläufen zu bestimmen.

[0319] Alle 4 Untersuchungen erfolgten unter Verwendung eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt (Dieser Katalysator wurde nach einem Verfahren ähnlich dem für Beispiel 1 beschriebenen hergestellt). Bei allen Versuchen mit 6 Prüfläufen wurde in allen 6 Läufen der gleiche Katalysator verwendet (d. h. am Ende eines jeden Prüflaufs wurde die Reaktionsproduktlösung abgetrennt und der Katalysators entfernt und ein neuer Ansatz von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure mit dem Katalysator kombiniert, um einen neuen Lauf zu starten. Die Reaktion erfolgte in einem 1000 ml Edelstahlreaktor (Autoclave Engineers) unter Verwendung von 2,5 g Katalysator (0,5 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 60,5 g N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (12,1 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, einem Druck von 758 kPa (110 psig), einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 Upm. Die Sauerstoffeinspeiserate betrug während der ersten 22 min 392 ml/min und dann 125 ml/min, bis die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure im Wesentlichen verbraucht war.

[0320] Beim Kontrollversuch wurde während keinem der 6 Läufe Wismut in die Reaktionszone eingeführt. Bei den drei anderen Versuchen wurde zu Beginn des ersten Reaktionslaufs 0,034 g Wismut(III)-oxid (d. h. Bi_2O_3) in das Reaktionsmedium eingeführt. Bei einem anderen Versuch wurde zu Beginn des ersten und des vierten Reaktionslaufs 0,034 g Wismut(III)-oxid in das Reaktionsmedium eingeführt. Beim letzten Versuch wurde zu Beginn aller 6 Reaktionsläufe 0,034 g Wismut(III)-oxid (d. h. Bi_2O_3) in das Reaktionsmedium eingeführt.

[0321] Die Tabellen 15, 16, 17 und 18 geben die Ergebnisse wieder. Die einmalige Zugabe on Wismutoxid (Werte in Tabelle 16 angegeben) tendiert dazu, die gleichen günstigen Wirkungen auszuüben wie die Zugabe des Wismutoxids bei allen 3 Läufen (Werte in Tabelle 17) oder sogar bei jedem Lauf (Werte in Tabelle 18).

Tabelle 15

Kontrollversuch: 6 Läufe zur NPMIDA Oxidationsreaktion ohne Wismutzugabe

Probe (abgenommen nach in etwa vollständigem NPMIDA-Verbrauch, sofern nichts anderes angegeben)	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 3	Lauf 4	Lauf 5	Lauf 6
Glyphosat (%)*	8,2	8,4	8,4	8,5	8,5	8,4
NPMIDA (%)*	ND	0,006	0,008	ND	ND	ND
CH_2O (mg/g)**	3,1	2,4	2,0	2,6	3,2	3,8
HCO_2H (mg/g)**	16	23	22	25	30	40
AMPA/MAMPA (mg/g)**	7,5	6,9	6,3	5,5	5,8	5,9
NMG (mg/g)**	0,5	1,7	1,4	1,6	2,8	4,9
Zeit (min.)	48,5	43,5	54,5	52,8	54,1	51,7

* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100%

** mg ÷ Gramm Glyphosat, produziert

„ND“ bedeutet nicht nachweisbar

Tabelle 16

6 Läufe zur NPMIDA Oxidationsreaktion mit Wismutzugabe am Beginn des ersten Laufs

Probe (abgenommen nach in etwa vollständigem NPMIDA-Verbrauch, sofern nichts anderes angegeben)	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 3	Lauf 4	Lauf 5	Lauf 6
Glyphosat (%)*	7,8	8,6	8,5	8,6	8,6	7,7
NPMIDA (%)*	ND	ND	ND	ND	ND	0,005
CH_2O (mg/g)**	2,4	2,7	2,1	2,6	3,1	3,9
HCO_2H (mg/g)**	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ
AMPA/MAMPA (mg/g)**	15	11	10	9,9	8,6	10
NMG (mg/g)**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zeit (min.)	60,1	62,4	64,1	62,6	66,9	62

* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100%

** mg ÷ Gramm Glyphosat, produziert

„ND“ bedeutet nicht nachweisbar

„DBNQ“ bedeutet nachweisbar, aber nicht quantitativ bestimmt

Tabelle 17

6 Läufe zur NPMIDA Oxidationsreaktion mit Wismutzusatz zu Beginn des ersten und vierten Laufs

Probe (abgenommen nach in etwa vollständigem NPMIDA-Verbrauch, sofern nichts anderes angegeben)	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 3	Lauf 4	Lauf 5	Lauf 6
Glyphosat (%)*	7,8	8,4	8,5	8,5	8,5	8,6
NPMIDA (%)*	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CH_2O (mg/g)**	2,3	2,6	2,6	3,2	3,6	3,5
HCO_2H (mg/g)**	3,4	3,1	3,2	2,9	3,3	3,5
AMPA/MAMPA (mg/g)**	14	11	10	11	9,3	8,6
NMG (mg/g)**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zeit (min.)	57,4	63,4	64,3	64,9	66	64,1

* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100%

** mg ÷ Gramm Glyphosat, produziert

„ND“ bedeutet nicht nachweisbar

Tabelle 18

6 Läufe zur NPMIDA Oxidationsreaktion mit Wismutzusatz am Beginn eines jeden Laufs

Probe (abgenommen nach in etwa vollständigem NPMIDA-Verbrauch, sofern nichts anderes angegeben)	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 3	Lauf 4	Lauf 5	Lauf 6
Glyphosat (%)*	7,8	8,5	8,2	8,3	8,3	8,3
NPMIDA (%)*	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CH_2O (mg/g)**	2,4	2,8	3,2	2,9	3,4	4,0
HCO_2H (mg/g)**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMPA/MAMPA (mg/g)**	14	12	11	12	10	9,7
NMG (mg/g)**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zeit (min.)	56,4	62,4	64,8	62,8	66	66,1

* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100%

** mg ÷ Gramm Glyphosat, produziert

„ND“ bedeutet nicht nachweisbar

C. Wirkung der einmaligen Wismutzugabe auf 20 NPMIDA-Oxidationsläufe unter Verwendung eines Platin/Eisen/Kohlenstoff-Katalysators

[0322] Es erfolgten zwei Versuche mit jeweils 20 Läufen, um die Wirkung einer einmaligen Wismutzugabe auf 20 N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionsläufe zu bestimmen.

[0323] Beide Versuche erfolgten unter Verwendung eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt (Dieser Katalysator wurde nach einem Verfahren ähnlich dem für Beispiel 1 beschriebenen hergestellt). Während eines jeden Versuchs wurde bei jedem der 20 Läufe der gleiche Katalysator verwendet. Die Reaktion erfolgte in einem 1000 ml Edelstahlreaktor (Autoclave Engineers) unter Verwendung von 2,5 g Katalysator (0,5 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 60,5 g N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (12,1 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, einem Druck von 758 kPa (110 psig), einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 Upm. Die Sauerstoffeinspeiserate betrug während der ersten 22 min 392 ml/min und dann 125 ml/min, bis die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure im Wesentlichen verbraucht war. Beim Kontrollversuch wurde während keinem der 20 Läufe Wismut in die Reaktionszone eingeführt. Bei einem anderen Versuchen wurde zu Beginn des ersten Reaktionslaufs 0,034 g Wismut(III)-oxid in das Reaktionsmedium eingeführt.

[0324] Fig. 15 vergleicht die resultierenden Ameisensäurekonzentrationsprofile. Die einmalige Einführung von Wismut in die Reaktionszone verringert die Ameisensäurekonzentration bei allen 20 Läufen.

D. Wirkung der einmaligen Wismutzugabe auf 30 NPMIDA-Oxidationsläufe unter Verwendung eines Platin/Zinn/Kohlenstoff-Katalysators

[0325] Es erfolgten zwei Versuche mit 30 Läufen, um die Wirkung einer einmaligen Wismutzugabe auf 30 N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionsläufe zu bestimmen.

[0326] Beide Versuche erfolgten unter Verwendung eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthielt (Dieser Katalysator wurde nach einem Verfahren ähnlich dem für Beispiel 2 beschriebenen hergestellt). Während eines jeden Versuchs wurde bei jedem der 30 Läufe der gleiche Katalysator verwendet. Jeder Lauf erfolgte in einem 300 ml Reaktor (hergestellt aus einer Metalllegierung, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 1,35 g Katalysator (0,75 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 21,8 g N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (12,1 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, einem Druck von 621 kPa (90 psig), einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 Upm. Die Sauerstoffeinspeiserate betrug während der ersten 26 min 141 ml/min und dann 45 ml/min, bis die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure im Wesentlichen aufgebraucht war. Beim Kontrollversuch wurde während keinem der 30 Läufe Wismut in die Reaktionszone eingeführt. Bei einem anderen Versuch wurde zu Beginn des ersten Reaktionslaufs 0,012 g Wismut(III)-oxid in das Reaktionsmedium eingeführt.

[0327] Fig. 16 vergleicht die resultierenden Ameisensäurekonzentrationsprofile. Fig. 17 vergleicht die resultierenden Formaldehydkonzentrationsprofile und Fig. 18 vergleicht die resultierenden NMG-Konzentrationsprofile. Die einmalige Einführung von Wismut in die Reaktionszone verringerte selbst nach 30 Läufen die Ameisensäurekonzentration um 98%, die Formaldehydkonzentration um 50% und die NMG-Konzentration um 90%.

E. Wirkung der Zugabe eines vorher bei 132 NPMIDA-Oxidationsreaktionschargen verwendeten Pt/Fe/C-Katalysators

[0328] Es erfolgte ein Versuch mit 14 Läufen, um die Auswirkung des Mischens von Wismut mit einem gebrauchten Pt/Fe/C-Katalysator zu bestimmen. Vor diesem Versuch war der Katalysator dazu verwendet worden 129 N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionschargen zu katalysieren. Der frische Katalysator (d. h. der Katalysator ehe er bei den vorausgehenden 129 N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionsläufen verwendet wurde) wurde nach einem Verfahren ähnlich dem für Beispiel 1 beschriebenen, hergestellt und enthielt 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen.

[0329] Die 14 N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionsläufe erfolgten in einem 300 ml Reaktor (hergestellt aus einer Metalllegierung, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 0,9 g erschöpftem Katalysator (0,5 Gew.-%), 21,8 g N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (12,1 Gew.-%), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, einem Druck von 621 kPa (90 psig), einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 Upm. Die Sauerstoffeinspeiserate betrug während der ersten 26 min 141 ml/min und dann 45 ml/min, bis die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure im Wesentlichen verbraucht war. Zu Beginn des 4. Laufs wurden 0,012 g Wismut(III)-oxid in die Reaktionszone eingeführt.

[0330] Fig. 19 gibt die Wirkung der Wismutzugabe beim 4. Lauf auf die Erzeugung von Ameisensäure, Formaldehyd und des NMG-Nebenprodukts wieder.

F. Wirkung der Zugabe von Wismut zu einem vorher bei 30 NPMIDA-Oxidationsreaktionschargen verwendeten Pt/Sn/C-Katalysators

[0331] Es erfolgte ein Versuch mit 11 Läufen, um die Auswirkung des Mischens von Wismut mit einem gebrauchten Pt/Sn/C-Katalysator zu bestimmen. Der Katalysator war vor diesem Versuch dazu verwendet worden 30 N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionschargen zu katalysieren. Der frische Katalysator (d. h. der Katalysator ehe er bei den vorangehenden 30 N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionsläufen verwendet wurde) wurde nach einem Verfahren ähnlich dem für Beispiel 2 beschriebenen, hergestellt und enthielt 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn.

[0332] Die 11 N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäureoxidationsreaktionsläufe erfolgten in einem 300 ml Re-

aktor (hergestellt aus einer Metalllegierung, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 1,35 g gebrauchtem Katalysator (0,75 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 21,8 g N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (12,1 Gew.-% der gesamten Reaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, einem Druck von 621 kPa (90 psig), einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 Upm. Die Sauerstoffeinspeiserate betrug während der ersten 26 min 141 ml/min und dann 45 ml/min, bis die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure im Wesentlichen verbraucht war. Zu Beginn des 4. Laufs wurden 0,012 g Wismut(III)-oxid in die Reaktionszone eingeführt.

[0333] Fig. 20 gibt die Wirkung der Wismutzugabe beim 4. Lauf auf die Erzeugung von Ameisensäure, Formaldehyd und des NMG-Nebenprodukts wieder.

G. Wirkung der Zugabe von Wismut auf mehr als 100 nachfolgende, mit diesem Katalysator kontaktierte, NPMIDA-Oxidationschargen.

[0334] Es erfolgten zwei Versuch mit 125 Läufen, um die Auswirkung der Zugabe von Wismut auf über 100 nachfolgende Reaktionsläufe bei Verwendung des gleichen Katalysators zu bestimmen.

[0335] Beide Versuche erfolgten unter Verwendung eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthielt (Dieser Katalysator wurde nach einem Verfahren ähnlich dem für Beispiel 2 beschriebenen hergestellt). Bei jedem Versuch wurde für alle Läufe der gleiche Katalysator verwendet. Die Reaktion erfolgte in einem Rührbehälterreaktor unter Verwendung von 0,75% Katalysator (des Gewichts der gesamten Reaktionsmasse), 12,1% N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (des Gewichts der gesamten Reaktionsmasse), einem Druck von 883 kPa (128 psig) und einer Temperatur von 100°C. Die Sauerstoffeinspeiserate betrug für den ersten Teil einer jeden Chargenreaktion (Der genaue Zeitbedarf schwankte von Ansatz zu Ansatz von 14,9 bis 20,3 min, wobei die Zeit für die anfänglichen Chargen näher bei 14,9 min und die Zeit für die späteren Chargen näher bei 20,3 min lag), 1,3 mg/min pro Gramm Gesamtreaktionsmasse, und dann 0,35 mg/min für die Gesamtreaktionsmasse bis die N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure im Wesentlichen verbraucht war. Ein Teil des Reaktionsprodukts aus jeder Charge wurde abgedampft, um in den Reaktor als Quelle von Formaldehyd und Ameisensäure zurückgeführt und als Reduktionsmittel bei der nächsten Chargenreaktion verbraucht zu werden. Die in den Reaktor zurückgeführten Mengen Formaldehyd und Ameisensäure reichten von 100 bis 300 ppm bzw. von 0 ppm bis 2300 ppm (0 bis 200 ppm Ameisensäure nach den auf die Zugabe von Wismut(III)-oxid folgenden 25 Chargen).

[0336] Beim Kontrollversuch wurde während keinem der 125 Läufe Wismut in die Reaktionszone eingeführt. Bei einem anderen Versuch wurde der Katalysator zuerst dazu verwendet 17 Chargen von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure zu katalysieren. Nach der Katalyse der 17 Chargen wurde der Katalysator im Wesentlichen aus dem Reaktionsprodukt abgetrennt und die resultierende Katalysatormischung in einen Katalysatorvorratsbehälter übergeführt, wo 9,0 g Wismut(III)-oxid pro Gramm Katalysator in die Katalysatormischung eingeführt wurden. Der Katalysator wurde dann dazu verwendet, um die Oxidation von weiteren 107 Chargen N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure zu katalysieren.

[0337] Fig. 21 vergleicht die resultierenden Ameisensäurekonzentrationsprofile. Fig. 22 vergleicht die resultierenden Formaldehydkonzentrationsprofile und Fig. 23 vergleicht die resultierenden NMG-Konzentrationsprofile. Die einmalige Einführung von Wismut in die Mischung mit dem Katalysator verringerte selbst nach 107 Läufen die Ameisensäure- und NMG-Konzentrationen um ungefähr 90%.

Beispiel 5

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat mit einem teilweise verbrauchten Katalysator und die Verwendung eines Zusatzaktivators

[0338] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure ("NPMIDA") zu N-(Phosphonomethyl)glycin ("Glyphosat") in einem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem unter Verwendung eines bereits gebrauchten Katalysators und eines zusätzlichen Aktivators. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Bedingungen zu simulieren, welche in der ersten Reaktionszone auftreten könnten, insbesondere wenn die Mutterlauge, die das Reaktionsprodukt enthält, zur ersten Reaktionszone zurückgeführt wird.

[0339] Die Reaktion erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem unter Verwendung eines 2-Liter Hastelloy C-Autoklav (Autoclave Engineers Inc., Pittsburgh, PA). Der Reaktor war mit einem Rührwerk mit einer

Turbine mit 6 Laufschaufeln von 3,18 cm (1,25") Durchmesser ausgerüstet, welches mit 1600 Upm betrieben wurde. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde mithilfe eines Drexelbrook Univesal III™Smart Level™ mit einem Teflon-beschichteten Fühler überwacht. Es wurde eine Innenkühlschlange verwendet, um die Temperatur innerhalb des Reaktors während des Reaktionsverlaufs zu regeln.

[0340] Die Reaktion begann mit der Beschickung des Reaktors mit einem wässrigen Einspeisematerial (1420 g) und dem Katalysators (29,3 g oder etwa 2 Gew.-% Katalysator in der Reaktionsmasse). Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung enthielt NPMIDA (78,53 Gew.-%), Glyphosat (2,87 Gew.-%), Formaldehyd (2127 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (3896 ppm des Gewichts). Die Einspeiseaufschlämmung enthielt auch NaCl (etwa 450 ppm des Gewichts) um den geringen Gehalt an Chloridverunreinigungen zu simulieren, der typischerweise in kommerziell erhältlichem NPMIDA vorliegt. Der Katalysator, welcher nach einem Verfahren, ähnlich dem vorstehend für Beispiel 1 beschriebenen, hergestellt wurde, umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem speziellen Kohlenstoffträger. Der Katalysator war bereits unter Bedingungen verwendet worden, ähnlich den in Beispiel 4 beschriebenen.

[0341] Der Reaktor wurde abgedichtet, um jeden Flüssigkeitszufluss oder -abfluss zu unterbinden. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 105°C erwärmt und mit Stickstoff ein Druck von etwa 690 kPa (100 psig) aufgebracht. Es wurde der Sauerstoffstrom (1000 sccm) angestellt und die Reaktion etwa 15 min ohne Flüssigkeitszufluss oder -abfluss laufen lassen. Nach diesen anfänglichen 15 min wurde mit der Einspeisung der Aufschlämmung (70,4 g/min) begonnen und die Reaktionsflüssigkeit kontinuierlich abgezogen, um einen konstantes Reaktorfüllstand aufrechtzuerhalten, wie vom vorstehend beschriebenen Drexelbrook Füllstandsanzeiger angezeigt. Nach etwa 55 min wurde die Sauerstoffströmung leicht auf 800 sccm reduziert. Nach einem Betrieb von etwa 280 min bei einer Sauerstoffströmung von 800 sccm wurde Bi_2O_3 (0,0336 g) in den Reaktor als zusätzlicher Aktivator eingespritzt. Das flüssige Produkt wurde mittels HPLC analysiert. Die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidationsreaktion sind in Tabelle 19 wiedergegeben. Desgleichen zeigt **Fig. 24** die Profile für Formaldehyd und Ameisensäure im flüssigen Produkt bei einer Sauerstoffströmung von 800 sccm.

Tabelle 19

Oxidationsergebnisse aus HPLC für Beispiel 21

Zeit (min)[1]	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
55	0,85	7,74	3977	4758
172	1,43	7,48	3078	5338
270	1,37	7,52	3137	5545
347	2,41	6,87	2872	1395
405	2,42	6,97	2801	1385
464	2,48	6,99	2887	1474
592	2,27	7,01	2881	1472

[1] Zeit nach Beginn der Aufschlämmungseinspeisung

Beispiel 6

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines bereits verwendeten Pt/Fe/C-Katalysators

[0342] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat unter Verwendung eines bereits gebrauchten heterogenen teilchenförmigen Katalysators. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Bedingungen zu simulieren, welche in der ersten Reaktionszone eines kontinuierlichen Reaktorsystems auftreten könnten, insbesondere wenn die Mutterlauge, welche das Reaktionsprodukt enthält, zur Reaktionszone zurückgeführt wird.

[0343] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, ähnlich dem in Beispiel 5 vorstehend beschriebenen. Die Reaktion begann mit der Beschickung des Reaktors mit einer wässrigen Einspeisematerialaufschlämmung (1424 g) und einem heterogenen Katalysator (29,3 g oder etwa 2 Gew.-% Katalysator in der Reaktionsmasse). Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung enthielt NPMIDA (7,01 Gew.-%), Gly-

phosat (2,88 Gew.-%), Formaldehyd (2099,9 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (4690 ppm des Gewichts). Die Einspeiseaufschlämmung enthielt auch NaCl (etwa 450 ppm des Gewichts) um den geringen Gehalt an Chloridverunreinigungen zu simulieren, der typischerweise in kommerziell erhältlichem NPMIDA vorliegt. Der Katalysator, welcher nach einem Verfahren hergestellt wurde, ähnlich dem vorstehend für Beispiel 1 beschriebenen, umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Der Katalysator war bereits unter Bedingungen verwendet worden, ähnlich den in Beispiel 4 beschriebenen.

[0344] Der Reaktor wurde abgedichtet, um jeden Flüssigkeitszufluss oder -abfluss zu auszuschließen. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 107°C erwärmt und mit Stickstoff ein Druck von etwa 690 kPa (100 psig) aufgebracht. Der Sauerstoffstrom (1000 sccm) wurde angestellt und die Reaktion etwa 13 min ohne Flüssigkeitszufluss oder -abfluss laufen lassen. Nach diesen anfänglichen 13 min wurde mit der Einspeisung der Aufschlämmung (70,4 g/min) begonnen und die Reaktionsflüssigkeit kontinuierlich abgezogen, um einen konstanten Reaktorfüllstand aufrechtzuerhalten, wie er von dem in Beispiel 5 vorstehend beschriebenen Drexelbrook Füllstandsanzeiger angezeigt wurde. Das flüssige Produkt wurde mittels HPLC analysiert. Die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidationsreaktion sind nachstehend in Tabelle 20 wiedergegeben. Fig. 25 zeigt den Verlauf für das erzeugte Glyphosat und den im Flüssigprodukt verbleibenden NPMIDA-Reaktionsteilnehmer.

Tabelle 20

Oxidationsergebnisse von Beispiel 6

Zeit (min)[1]	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)
94	0,67	7,10
138	0,55	7,02
192	0,50	7,12
274	0,46	7,09
358	0,47	7,06

[1] Zeit nach Beginn der Aufschlämmungseinspeisung

Beispiel 7

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Fe/C-Katalysators

[0345] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat unter Verwendung eines frischen heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe/C-Katalysators (bei relativ niedriger Katalysatorkonzentration) über einen längeren Zeitraum. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Bedingungen zu simulieren, welche in der ersten Reaktionszone auftreten könnten, insbesondere wenn die Mutterlauge, welche das Reaktionsprodukt enthält, zur Reaktionszone rezykliert wird.

[0346] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen. Die Reaktion begann mit der Beschickung des Reaktors mit einer wässrigen Einspeisematerialaufschlämmung (1447 g) und einem heterogenen Katalysator (3,63 g oder etwa 0,25 Gew.-% Katalysator in der Reaktionsmasse). Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung enthielt NPMIDA (3,45 Gew.-%), Glyphosat (1,55 Gew.-%), Formaldehyd (1140 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (2142 ppm des Gewichts). Die Einspeiseaufschlämmung enthielt auch NaCl (etwa 450 ppm des Gewichts) um den geringen Gehalt an Chloridverunreinigungen zu simulieren, der typischerweise in kommerziell erhältlichem NPMIDA vorliegt. Der Katalysator, welcher nach einem Verfahren, hergestellt wurde, ähnlich dem vorstehend für Beispiel 1 beschriebenen, umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Der Katalysator war vorher nicht verwendet worden.

[0347] Der Reaktor wurde abgedichtet, um jeden Flüssigkeitszufluss oder -abfluss zu auszuschließen. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 100°C erwärmt und mit Stickstoff ein Druck von etwa 690 kPa (100 psig) aufgebracht. Der Sauerstoffstrom (300 sccm) wurde angestellt und die Reaktion etwa 22 min ohne Flüssigkeitszufluss oder -abfluss laufen lassen. Nach diesen anfänglichen 22 min wurde mit der Einspeisung der Aufschlämmung (70,4 g/min) begonnen und die Reaktionsflüssigkeit kontinuierlich abgezogen, um einen konstan-

tes Reaktorfüllstand aufrechtzuerhalten, wie vom in Beispiel 5 vorstehend beschriebenen Drexelbrook Füllstandsanzeiger angezeigt. Das Reaktorsystem wurde etwa 4300 min laufen lassen, wonach die Flüssigkeitszulaufrate verdoppelt wurde, um die Verweilzeit der Reaktorflüssigkeit um den Faktor 2 wirksam zu erniedrigen. Das flüssige Produkt wurde mittels HPLC analysiert. Die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidationsreaktion sind nachstehend in Tabelle 21 wiedergegeben. Fig. 26 zeigt den Verlauf der Glyphosaterzeugung und der im Flüssigprodukt verbleibenden NPMIDA-Reaktionsteilnehmer.

Tabelle 21

Oxidationsergebnisse von Beispiel 7

Zeit (min)[1]	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)
66	0,72	3,59
130	0,76	3,61
488	0,85	3,67
994	0,89	3,68
1343	0,73	3,65
1476	0,76	3,63
1918	0,89	3,61
2458	0,81	3,59
2679	0,81	3,65
2907	0,80	3,63
3072	0,98	3,67
3893	0,88	3,62
4113	0,89	3,54
4215	0,86	3,56
4314	1,99	2,73
4334	2,11	2,82

[1] Zeit nach Beginn der Aufschlämmungseinspeisung

Beispiel 8

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in zwei In Reihe angeordneten Rührbehälterreaktoren

[0348] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches zwei in Reihe angeordnete Rührbehälterreaktoren umfasst.

[0349] Nach Fig. 27 erfolgte der Versuch in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches zwei Reaktoren und einen Kristallisator umfasste. Die zwei Reaktoren (jeder 3,8 l (1 Gallone), Edelstahlautoklaven von Autoclaves Engineers, Inc., Pittsburgh, PA) wurden als Rührbehälterreaktoren in Reihe kontinuierlich betrieben. Das kontinuierliche Reaktorsystem war so ausgelegt, dass die wässrige Einspeiseaufschlämmung kontinuierlich in die erste Reaktionszone (Reaktor R1) eingeführt wurde. Der flüssige Ablauf wurde kontinuierlich aus R1 abgezogen und in die zweite Reaktionszone (Reaktor R2) eingeführt. Der flüssige Ablauf wurde kontinuierlich aus R2 abgezogen und zur Gewinnung des Produkts und einer Glyphosataufschlämmung in den Kristallisator eingeführt. Sauerstoff wurde unabhängig in jede Reaktionszone eingespeist, während das Produktgas aus jedem Reaktor unabhängig abgelüftet wurde. Sauerstoffgas wurde in R1 durch eine in der Nähe des Flügelrührers (6,35 cm (2") Turbinenblattrührer) angeordnete Fritte eingespeist. In R2 wird der Sauerstoff in den Kopfraum über dem Flüssigkeitsspiegel eingespeist und ein 6,35 cm (2,5")-Flügelrührer vom Typ DISPSERSIMAX verwendet, um das Gas im Kopfraum wirksam in die Reaktionszone einzumischen. Die Temperatur der Reaktionsmasse wurde in jedem Reaktor durch interne Kühlschlangen geregelt. Der flüssige Ablauf aus R1 wurde über eine Fritte abgelassen, welche es erlaubte den heterogenen Katalysator in R1 zurückzuhalten. Auf ähnliche Weise wurde der flüssige Ablauf aus R2 über eine Fritte abgelassen, um den heterogenen Katalysator im Innern von R2 zurückzuhalten. Das Reaktionsmasse/Volumen-Verhältnis wurde in jedem Reaktor konstant gehalten.

[0350] Das kontinuierliche Reaktorsystem wurde auf ähnliche Weise angefahren wie das vorstehend in Beispiel 5 beschriebene, indem die Reaktoren nach Chargenart angestellt und kurz danach mit der Flüssigkeitsströmung durch das System begonnen wurde. Das Einspeisematerial war eine wässrige Aufschlämmung, welche NPMIDA (etwa 7,6 Gew.-%), Glyphosat (etwa 2,8 Gew.-%), Formaldehyd (etwa 2200 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (etwa 4500 ppm des Gewichts) enthielt. Der Einspeisung wurde auch eine geringe Menge NaCl (etwa 450 ppm) zugesetzt, um den geringen Gehalt an Chloridverunreinigungen zu simulieren, der typischerweise in kommerziell erhältlichem NPMIDA vorliegt. Der Katalysator, der nach einem Verfahren hergestellt wurde, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 1 beschriebenen, umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Jeder Reaktor wurde mit dem wässrigen Einspeiseaufschlämmungsmaterial und dem Katalysator so beschickt, dass in jedem Reaktor eine Katalysatorkonzentration von etwa 2 Gew.-% vorlag, wobei die gesamte Reaktor-Sollmasse für R1 und R2 insgesamt 2693 g bzw. 1539 g betrug.

[0351] Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 22 zusammengefasst. Die Analysenergebnisse der Zusammensetzung der wässrigen Einspeisung, des Flüssigkeits- und Gasaustrags von R1 und des Flüssigkeits- und Gasaustrags von R2, welche mittels HPLC analysiert wurden, sind in nachstehender Tabelle 23 wiedergegeben.

Tabelle 22

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 8

	R1	R2
Katalysatorkonzentration im Reaktor:	2 Gew.-%	2 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000	1200
Flüssigkeitsströmung:	128 ml/min	128 ml/min
Druck:	780 kPa (116 psig)	621 kPa (90 psig)
Sauerstoffströmungsrate:	~ 1840 sccm	~ 390 sccm
Temperatur:	100°C	105°C
Reaktionsmasse:	2693 g	1539 g
Rührertyp:	radial 5 cm (2″)	DISPERSIMAX 6,35 cm (2,5″)

Tabelle 23

Oxidationsergebnisse für Beispiel 8

Reaktoreinspeisung				
Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
	8,13	2,98	2348,5	5562,6
1,3	7,50	2,84	2290,0	4620,9
2,5	7,45	2,74	2244,2	4515,9
3,6	7,45	2,74	3344,2	4515,9
4,5	7,45	2,74	2244,2	4515,9
5,5	7,79	2,84	2271,0	4590,0
6,5	7,79	2,84	2271,0	4590,0
7,5	7,57	2,81	2286,8	4584,9
8,8	7,57	2,81	2286,8	4584,9
Erster Reaktor (R1) Auslauf				
Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
1,3	0,38	7,15	385,4	6115,1
2,5	0,41	6,65	328,1	4297,7
3,6	1,18	6,83	300,2	4841,8
4,5	0,79	6,56	307,2	4746,3
5,5	1,07	6,81	317,1	5193,0
6,5	0,88	6,48	323,6	5045,8
7,5	0,90	6,50	315,6	4976,0
8,8	1,38	6,42	323,0	5305,2
Zweiter Reaktor (R2) Auslauf				
Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
1,3	0,03	6,84	475,9	3680,4
2,5	0,00	6,96	194,7	1048,1
3.6	0,02	7,23	424,0	3702,4
4,5	0,00	6,97	534,4	3006,4
5,5	0,00	7,27	1025,5	6176,5
6,5	0,00	6,89	1524,2	5471,0
7,5	0,01	6,97	1663,9	5468,1
8,8	0,03	7,07	1883,0	5808,2

Beispiel 9

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in zwei hintereinander angeordneten Rührbehälterreaktoren

[0352] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches zwei hintereinander angeordnete Rührbehälterreaktoren umfasst, wobei der flüssige Ausfluss aus dem zweiten Reaktor an einen Kristallisator zur Glyphosatgewinnung weitergeleitet und die resultierende Mutterlauge aus dem Kristallisator als Teil der Reaktoreinspeisung in den ersten Reaktor rezirkuliert wurde.

[0353] Nach Fig. 28 wurde Beispiel 9 in einem kontinuierlichen Reaktorsystem durchgeführt, ähnlich dem in

Beispiel 5 beschriebenen, außer das die Mutterlauge aus dem Kristallisator in den ersten Reaktor R1 zurückgeführt wurde. Das kontinuierliche Reaktorsystem wurde auf ähnliche Weise angefahren wie in Beispiel 5 beschrieben, indem die Reaktoren nach Chargenart angestellt und kurz danach mit der Flüssigkeitsströmung durch das System begonnen wurde. Der Kristallisator (30 L) wurde anfänglich mit einer wässrigen Einspeisematerialaufschlämmung beschickt, welche NPMIDA (0,16 Gew.-%), Glyphosat (2,0 Gew.-%), Formaldehyd (2754 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (5637 ppm des Gewichts) umfasste und bei etwa 60°C und einem Druck von 100 kPa (1 atm) betrieben. Das Aufschlämmungseinspeisesystem wurde mit einer wässrigen Einspeisematerialaufschlämmung beschickt, welche NPMIDA (etwa 25 Gew.-%) umfasste. Der verwendete Katalysator war dem in Beispiel 8 verwendeten heterogenen teilchenförmigen Katalysator ähnlich.

[0354] Jeder Reaktor wurde mit dem wässrigen Einspeiseaufschlämmungsmaterial und dem Katalysator so beschickt, dass in jedem Reaktor eine Katalysatorkonzentration von etwa 2 Gew.-% vorlag, wobei die gesamte Reaktor-Sollmasse für R1 und R2 insgesamt 2693 g bzw. 1539 g betrug. Der Flüssigkeitszulauf zu R1 umfasste die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung (etwa 40 ml/min) und den Mutterlaugenrücklauf (etwa 80 ml/min) aus dem Kristallisator. Das Flüssigkeitsniveau in jedem Reaktor wurde während des Laufs geregelt, um in jedem Reaktor eine konstante Reaktionsmasse aufrechtzuerhalten, wobei die angestrebte hydraulische Verweilzeit in R1 und R2 21 min bzw. 12,2 min betrug, was eine Gesamtflüssigkeitsströmung durch das System von etwa 120 ml/min ergab.

[0355] Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 24 zusammengefasst. Das Flüssigprodukt wurde mittels HPLC analysiert. Die Analysenergebnisse der Zusammensetzungen der wässrigen Einspeiseaufschlämmungen, des R1-Flüssigkeitsablauf und des R2-Flüssigkeitsablauf sind in nachstehender Tabelle 25 wiedergegeben.

[0356] Die abgelaufene Zeit bezieht sich auf den Zeitraum ab dem die kontinuierliche Flüssigkeitszuführung einsetzte.

Tabelle 24

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 9

	R1	R2
Katalysatorkonzentration im Reaktor:	2 Gew.-%	2 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1015	1005
Kombinierte Flüssigkeitsströmung durchs System:	121 ml/min	121 ml/min
Druck:	780 kPa (116 psig)	614 kPa (89 psig)
Sauerstoffströmungsrate:	~ 1660 sccm	~ 280 sccm
Temperatur:	100°C	106°C
Reaktionsmasse:	2545 g	1592 g
Rührertyp:	radial 5 cm (2″)	DISPERSIMAX 6,35 cm (2,5″)

Tabelle 25

Oxidationsergebnisse für Beispiel 9

Erster Reaktor (R1) Auslauf				
Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
1,3	1,50	6,99	849,8	3202,0
2,9	0,45	8,16	1053,5	2789,3
4,1	0,62	8,40	1199,4	3178,0
5,0	0,65	8,07	1240,8	3348,6
6,1	1,21	7,51	1294,7	3701,1
Zweiter Reaktor (R2) Auslauf				
Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
1,3	2,11	6,50	374,2	1682,3
2,9	0,27	8,02	501,0	2171,4
4,1	0,15	8,55	451,0	2678,0
5,0	0,12	8,49	564,4	3107,5
6,1	0,19	8,02	577,3	3505,7

Beispiel 10

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Sn/C-Katalysators

[0357] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Sn(C-Katalysators in einem Rührbehälterreaktor. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Bedingungen zu simulieren, welche in der zweiten Reaktionszone eines kontinuierlichen Reaktorsystems auftreten könnten.

[0358] Der Versuch erfolgte in einem 500 ml Hastelloy C-Autoklav (Autoclave Engineers Inc., Pittsburgh, PA). Der Reaktor war mit einem Rührwerk mit einer Turbine mit 6 Laufschaufeln von 3,18 cm (1,25") Durchmesser ausgerüstet. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde mithilfe eines Füllstandsanzeigers überwacht, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen. Es wurde eine Innenkühlschlange verwendet, um die Temperatur innerhalb des Reaktors während des Reaktionsverlaufs zu regeln.

[0359] Während des Betriebs wurde der Reaktor kontinuierlich mit einem Sauerstoffgasstrom und einer wässrigen, NPMIDA-haltigen Einspeisematerialaufschlämmung beschickt. Der Sauerstoff wurde in das Reaktionsmedium durch eine in der Nähe des Rührwerks angeordnete Fritte eingespeist. Ein flüssiger, Glyphosat-haltiger Produktstrom wurde aus dem Reaktor durch eine Fritte abgezogen, welche es erlaubte, jede Art von dem Reaktor zugeführten Katalysator im Reaktionsmedium zurückzuhalten. Der abgezogene flüssige Produktstrom wurde In-line mit einer basischen Lösung gemischt, welche Glyphosat lösen kann. Der Produktgasstrom (enthaltend CO_2 und nicht umgesetzten Sauerstoff) wurde kontinuierlich aus dem Kopfraum des Reaktors abgelüftet.

[0360] Das kontinuierliche Reaktorsystem wurde in einer Weise ähnlich der vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen, angefahren, indem der Reaktor nach Chargenart angefahren und kurz danach die Flüssigkeitsströmung durch das System angestellt wurde. Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung umfasste NPMIDA (2,46 Gew.-%), Glyphosat (3,72 Gew.-%), Formaldehyd (1381 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (6458 ppm des Gewichts). Der Katalysator wurde nach einem Verfahren, ähnlich dem vorstehend für Beispiel 14 beschriebenen, hergestellt und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Zinn (1,0 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger.

[0361] Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 26 zusammengefasst. Das Flüssigprodukt wurde mittels HPLC analysiert. Die Analysenergebnisse des Oxidationslaufs sind in nachstehender Tabelle 27 wiedergegeben.

Tabelle 26

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 10

Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmasse	1 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000
Flüssigkeitsströmung:	30,8 ml/min
Druck:	690 kPa (100 psig)
Flüssigkeitsströmungsrate:	~ 270 sccm
Temperatur:	100°C
Reaktionsmasse:	300 g

Tabelle 27

Oxidationsergebnisse für Beispiel 10

Einspeisezusammensetzung		
	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)
	2,46	3,72
Reaktorauslauf		
Abgelaufene Zeit (min)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)
120	0,07	5,47
1200	0,09	5,58
2500	0,12	5,45
3500	0,15	5,47

Beispiel 11

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Sn/C-Katalysators

[0362] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Sn/C-Katalysators in einem Rührbehälterreaktor. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Bedingungen zu simulieren, die in der zweiten Reaktionszone eines kontinuierlichen Reaktorsystems auftreten könnten. Es wurde auch die Sauerstoffströmungsrate verändert, um die Auswirkung verschiedener Sauerstoffströmungsraten auf die Umwandlung zu veranschaulichen.

[0363] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, ähnlich dem vorstehend unter Beispiel 10 beschriebenen Reaktorsystem. Während des Betriebs wurde der Reaktor kontinuierlich mit einem Sauerstoffgasstrom und einer wässrigen, NPMIDA-haltigen Einspeisematerialaufschlämmung beschickt. Der Sauerstoff wurde in das Reaktionsmedium durch eine in der Nähe des Rührwerks angeordnete Fritte eingespeist. Ein flüssiger, Glyphosat-haltiger Produktstrom wurde aus dem Reaktor über eine Fritte abgezogen, welche es erlaubte, irgendeinen dem Reaktor zugeführten Katalysator im Reaktionsmedium zurückzuhalten. Der abgezogene flüssige Produktstrom wurde In-line mit einer basischen Lösung gemischt, welche Glyphosat lösen kann. Der Produktgasstrom (enthaltend CO_2 und nicht umgesetzten Sauerstoff) wurde kontinuierlich aus dem Kopfraum des Reaktors abgelüftet.

[0364] Das kontinuierliche Reaktorsystem wurde in ähnlicher Weise angefahren wie vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen, indem der Reaktor nach Chargenart angestellt und kurz danach mit der Flüssigkeitsströmung durch das System begonnen wurde. Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung umfasste NPMIDA (etwa 2,8 Gew.-%), Glyphosat (etwa 4,2 Gew.-%), Formaldehyd (etwa 1425 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (etwa 6570 ppm des Gewichts). Der Katalysator wurde nach einem Verfahren hergestellt, ähnlich dem vorstehend für Beispiel 14 beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Zinn (1,0 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger.

[0365] Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 28 zusammengefasst. Im Verlauf dieses Versuchs wurde die Sauerstoffströmungsrate in den Reaktor im Bereich von 75 bis 300 sccm hoch- und zurückgefahren. Das Flüssigprodukt wurde mittels HPLC analysiert. Die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidation sind nachstehend in Tabelle 29 wiedergegeben.

Tabelle 28

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 11

Katalysatorkonzentration im Reaktor;	1 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000
Flüssigkeitsströmung:	30 ml/min
Druck:	690 kPa(100 psig)
Sauerstoffströmungsrate:	veränderlich (75-300 sccm)
Temperatur:	100°C
Reaktionsmasse:	300 g
Rührertyp	radial 3,18 cm (1,25″)

Tabelle 29

Oxidationsergebnisse für Beispiel 11

Einspeiszusammensetzung					
	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)	
	2,83	4,17	1425,1	6569,8	
Reaktorzusammensetzung					
Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)	O_2-Fluss (sccm)
0,0	1,1	4,59	1699,5	5463,1	74,7
0,4	1,8	4,86	1543,7	6067,0	49,7
0,7	1,98	4,74	1431,7	6020,5	49,8
1,0	2,02	4,90	1478,1	6105,2	52,7
1,4	1,97	4,80	1474,0	6209,0	54,7
1,7	1,91	4,73	1441,3	5806,0	54,7
2,0	1,67	4,93	1588,8	6006,9	74,7
2,4	1,54	5,03	1590,2	6135,3	74,7
2,7	1,63	5,20	1625,7	6280,1	74,7
3,0	1,64	5,19	1591,5	6015,1	74,8
3,4	1,61	5,00	1547,8	5834,7	74,7
3,7	1,61	5,12	1541,0	5864,8	74,7
4,0	1,58	5,15	1566,9	5791,0	74,7
4,4	1,61	5,23	1565,6	6274,6	74,7
4,7	0,66	6,01	2099,7	6337,5	149,8
5,0	0,51	6,20	2109,3	6036,9	149,6

Tabelle 29 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)	O_2-Fluss (sccm)
5,4	0,46	5,81	1976,8	5688,5	149,8
5,7	0,47	6,04	2094,3	5849,7	149,8
6,0	0,45	6,04	2109,3	5785,5	149,8
6,4	0,45	6,15	2157,1	6101,1	149,8
6,7	0,41	5,70	2016,4	5489,1	149,8
7,0	0,38	5,38	1907,1	5213,1	149,8
7,4	0,41	5,79	2056,0	5531,4	149,8
7,7	0,44	6,26	2230,9	5949,5	149,8
8,0	0,35	6,43	2337,4	6083,4	166,0
8,4	0,48	6,09	2356,6	6147,6	210,6
8,7	0,33	6,37	2665,3	6464,5	224,9
9,0	0,34	6,24	2684,4	6308,8	224,9
9,4	0,36	6,30	2741,8	6412,6	224,9
9,7	0,19	6,58	2680,3	6340,2	224,7
10,0	0,22	6,54	2530,1	6367,5	224,7
10,4	0,20	6,52	2560,1	6256,9	224,7
10,7	0,18	5,51	2163,9	5241,8	224,7
11,0	0,22	6,37	2502,7	6202,2	224,7
11,4	0,23	6,73	2648,9	6449,5	224,7
11,7	0,20	6,35	2517,8	6131,2	224,7
12,0	0,16	5,11	1987,7	4889,4	224,7
12,4	0,20	6,04	2430,3	5877,1	224,7
12,7	0,13	6,67	2777,3	6276,0	299,7
13,0	0,13	6,73	2844,3	6349,8	299,7
13,4	0,15	6,61	2808,8	6204,9	299,7
13,7	0,08	5,57	2323,8	5144,8	299,7
14,0	0,10	6,61	2704,9	6215,9	299,8
14,4	0,14	6,80	2774,6	5810,1	299,8
14,7	0,13	6,89	2845,6	6147,6	299,8
15,0	0,12	6,86	2871,6	6232,3	299,8
15,3	0,11	6,53	2745,9	5874,3	299,8
15,7	0,13	6,28	2668,0	5654,4	299,8
16,0	0,15	6,86	2923,5	6360,7	299,8
16,3	0,16	6,86	2970,0	6702,2	299,8

Tabelle 29 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)	O_2-Fluss (sccm)
16,7	0,17	6,57	2874,3	6459,0	224,8
17,0	0,23	6,53	2789,6	6508,2	224,8
17,3	0,24	6,57	2822,4	6403,0	224,8
17,7	0,25	6,63	2822,4	6580,2	224,8
18,0	0,23	6,39	2736,3	6385,3	224,8
18,3	0,22	6,19	2668,0	6189,9	224,8
18,7	0,23	6,53	2811,5	6546,5	224,8
19,0	0,24	6,52	2792,4	6445,4	224,8
19,3	0,24	6,20	2655,7	6138,0	224,8
19,7	0,35	6,49	2752,7	6278,7	224,8
20,0	0,48	6,23	2572,4	6460,4	149,8
20,3	0,53	6,15	2513,7	6030,1	149,8
20,7	0,50	6,34	2542,4	6143,5	149,8
21,0	0,51	6,31	2527,3	6113,4	149,8
21,3	0,48	6,31	2527,3	6050,6	149,8
21,7	0,48	6,42	2523,2	5885,3	149,8
22,0	0,46	6,16	2430,3	5655,8	149,8
22,3	0,48	6,38	2521,9	6032,8	149,8
22,7	0,45	6,12	2426,2	5695,4	149,8
23,0	0,46	6,26	2480,9	5868,9	149,8
23,3	1,18	6,20	2117,5	6220,0	74,8
23,7	1,30	5,87	1956,3	5970,0	74,8
24,0	1,61	5,68	1916,7	5909,9	74,8
24,3	1,50	5,61	1795,1	5720,0	74,8
24,7	1,61	5,85	1847,0	5862,0	74,8
25,0	1,68	5,87	1908,5	6599,8	74,8
25,3	1,69	5,83	1868,9	6653,0	74,8
25,7	1,60	5,57	1773,2	6460,4	74,8
26,0	1,71	5,75	1837,4	6577,9	74,8
26,3	1,60	5,46	1751,4	6299,2	74,8
26,7	1,65	5,71	1827,9	6416,7	74,8
27,0	1,64	5,60	1811,5	6433,1	74,8
27,3	1,63	5,63	1826,5	6297,8	74,8

Beispiel 12

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in zwei In Reihe angeordneten Rührbehälterreaktoren

[0366] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches zwei in Reihe angeordnete Rührbehälterreaktoren umfasst. Bei diesem

Beispiel wurde der teilchenförmige heterogene Katalysator aus dem ersten Reaktor in den zweiten Reaktor transportiert. Der Katalysator trat aus dem zweiten Reaktor mit der aus dem zweiten Reaktor austretenden Flüssigkeit aus, wurde durch Filtration abgetrennt und in die erste Reaktionszone zurückgeführt.

[0367] Nach Fig. 29 erfolgte die Reaktion in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches zwei Rührbehälterreaktoren, ein Einspeiseaufschlämmungssystem und ein Katalysatorfiltrationssystem umfasste. Die zwei Reaktoren (jeder 3,8 l (1 Gallone), Edelstahlautoklaven von Autoclaves Engineers, Inc., Pittsburgh, PA) wurden als in Reihe angeordnete Rührbehälterreaktoren kontinuierlich betrieben. In jeden der Reaktoren wurde Sauerstoff eingespeist. Der flüssige Ablauf wurde aus R1 mittels eines Tauchrohrs abgezogen, welches es dem Katalysator erlaubte aus dem ersten Reaktor mit dem flüssigen Auslauf und in den zweiten Reaktor (R2) übergeführt zu werden. Ein gewisser Anteil an gasförmigem Reaktionsprodukt wurde durch das Tauchrohr ebenfalls von R1 nach R2 übergeführt, während andere gasförmige Reaktionsprodukte aus dem Reaktor abgelüftet wurden. Auf ähnliche Weise wurde flüssiger Ausfluss aus R2 durch ein Tauchrohr abgezogen, welches es dem Katalysator und einen gewissen Anteil an gasförmigem Reaktionsprodukt erlaubte mit dem Ausfluss entfernt zu werden. Der katalysatorhaltige flüssige Ausfluss aus R2 wurde zu einem Katalysator-filtrationssystem übergeführt. Das Katalysatorfiltrationssystem erzeugte einen kontinuierlichen Strom an katalysatorfreien Filtrat als Produkt. In das Katalysatorfiltrationssystem wurde ein Filterrückspülmittel eingespeist, um den abfiltrierten Katalyators auf kontinuierliche Weise zu R1 zurückzuspülen. In R1 und R2 wurde durch Fritten, welche in der Nähe des Flügelrührers (6,35 cm (2") Turbinenblattrührer, sowohl in R1 als auch in R2) angeordnet waren, Sauerstoff eingeleitet. Zur Regelung der Temperatur wurde in jedem Reaktor eine Innnenkühlschlange verwendet.

[0368] Eine wässrige Einspeisematerialaufschlämmung, die etwa 25 Gew.-% NPMIDA enthielt, wurde mit einer Rate von etwa 50 ml/min in den Reaktor eingespeist.

[0369] Das Filterrückspülmittel enthielt NPMIDA (etwa 3 Gew.-%), Glyphosat (etwa 0,1 Gew.-%), Formaldehyd (etwa 3000 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (etwa 7000 ppm des Gewichts). Das Filterrückspülmittel wurde mit einer Rate von etwa 100 ml/min zu R1 zurückgeführt. Der Katalysator war nach einem Verfahren hergestellt worden, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 1 beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Das Reaktorsystem wurde so mit Katalysator beschickt, dass eine Anfangskonzentration von etwa 1 Gew.-% Katalysator vorlag. Das Reaktorsystem wurde in einer Weise ähnlich der vorstehend in Beispiel 8 beschriebenen, angefahren, indem der Reaktor nach Chargenart angestellt und kurz danach mit der Flüssigkeitsströmung durch das System begonnen wurde.

[0370] Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 30 zusammengefasst. Das Flüssigprodukt wurde mittels HPLC analysiert. Die Oxidationsergebnisse sind nachstehend in Tabelle 31 wiedergegeben. Tabelle 31 gibt die Werte an, welche die Zusammensetzung des Einlassstroms in R1 beschreiben (einschließlich des kombinierten aus der Katalysatorfiltrationsrückspülung und der wässrigen Einspeiseaufschlämmung) und der flüssigen Ausflusszusammensetzungen für R1 und R2.

Tabelle 30

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 12

	R1	R2
Katalysatorkonzentration im Reaktor:	~2 Gew.-%	~2 Gew.-%
Rührwerk Upm:	~1015	~1005
Flüssigkeitsströmung durch die Reaktoren:	~150 ml/min	~150 ml/min
Druck:	827–965 kPa (120 - 140 psig)	827-965 kPa (120 – 140 psig)
Sauerstoffströmungsrate:	2000-2500 sccm	~400 sccm
Temperatur:	~100-105°C	~105°C
Reaktionsmasse:	~2950 g	~1726 g
Rührertyp:	radial 5 cm (2″)	radial 5 cm (2″)

Tabelle 31

Oxidationsergebnisse für Beispiel 12

Einspeiszusammensetzung				
Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
20,9	8,08	1,81	1778,0	4650,0
23,8	8,38	1,80	1757,2	4400,5
30,3	8,54	1,77	1518,5	4560,5
33,8	8,55	1,78	1522,8	4573,5
Erster Reaktor (R1) Austritt				
20,9	3,50	7,87	668,0	4384,2
23,8	3,44	7,32	651,6	4425,4
30,3	2,87	8,43	756,7	5057,3
33,8	2,71	8,39	798,8	5206,4
Zweiter Reaktor (R2) Austritt				
20,9	2,55	8,04	302,5	3382,5
23,8	3,27	7,71	258,7	3791,2
30,3	0,40	6,98	-	4017,3
33,8	1,81	8,24	312,5	3945,7

Beispiel 13

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Sn/C-Katalysators

[0371] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Sn/C-Katalysators. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Reaktionsbedingungen zu simulieren, welche in der ersten Rührbehälterreaktionszone auftreten könnten.

[0372] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 10 beschriebenen, außer das ein 1000 ml Hastelloy C Autoklav verwendet wurde. Der Reaktor war mit einem Rührwerk mit einer Turbine mit 6 Laufschaufeln von 3,18 cm (1,25") Durchmesser ausgerüstet. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde mithilfe eines Füllstandsanzeigers überwacht, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen. Es wurde eine Innenkühlschlange verwendet, um die Temperatur innerhalb des Reaktors während des Reaktionsverlaufs zu regeln.

[0373] Während des Betriebs wurde der Reaktor kontinuierlich mit einem Sauerstoffgasstrom und einer wässrigen, NPMIDA-haltigen Einspeisematerialaufschlämmung beschickt. Der Sauerstoff wurde in das Reaktionsmedium durch eine in der Nähe des Rührwerks angeordnete Fritte eingespeist. Ein flüssiger, Glyphosat-haltiger Produktstrom wurde aus dem Reaktor kontinuierlich über eine Fritte abgezogen, welche es erlaubte, jeden dem Reaktor zugeführten Katalysator im Reaktionsmedium zurückzuhalten. Der abgezogene flüssige Produktstrom wurde dann In-line mit einer basischen Lösung gemischt, welche Glyphosat lösen kann. Der Produktgasstrom (enthaltend CO_2 und nicht umgesetzten Sauerstoff) wurde kontinuierlich aus dem Kopfraum des Reaktors abgelüftet.

[0374] Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung umfasste NPMIDA (etwa 7,7 Gew.-%), Formaldehyd (etwa 3000 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (etwa 6100 ppm des Gewichts). Der Katalysator wurde nach einem Verfahren hergestellt, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 14 beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Zinn (1,0 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Das kontinuierliche Reaktorsystem wurde in einer Weise ähnlich der vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen, angefahren, indem der Reaktor nach Chargenart angestellt und kurz danach mit der Flüssigkeitsströmung durch das System begonnen

wurde. Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 32 zusammengefasst. Die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidation sind nachstehend in Tabelle 33 wiedergegeben.

Tabelle 32

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 13

Katalysatorkonzentration im Reaktor:	1 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000
Flüssigkeitsströmung:	30,8 ml/min
Druck:	690 kPa (100 psig)
Sauerstoffströmungsrate:	647 sccm
Temperatur:	100°C
Reaktionsmasse:	725 g
Rührertyp:	radial (3,18 cm (1,25″)

Tabelle 33

Oxidationsergebnisse für Beispiel 13

Einspeisezusammensetzung		
	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)
	7.73	0,00
Reaktorauslauf		
Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)
0,0	0,04	1,35
0,5	0,29	4,42
1,0	0,34	4,91
1,5	0,41	5,18
2,0	0,58	5,55
2,5	0,97	6,50

Beispiel 14

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Sn/C-Katalysators

[0375] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Sn/C-Katalysators in einem kontinuierlichen Reaktorsystem mit einer einzigen Reaktionszone.

[0376] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 11 beschriebenen, welches einen 500 ml Hastelloy C Autoklav (Autoclave Engineers, Inc., Pittsburgh, PA) umfasste. Der Reaktor war mit einem Rührwerk mit einer Turbine mit 6 Laufschaufeln von 3,18 cm (1,25") Durchmesser ausgerüstet. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde mithilfe eines Füllstandsanzeigers überwacht, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen. Es wurde eine Innenkühlschlange verwendet, um die Temperatur innerhalb des Reaktors während des Reaktionsverlaufs zu regeln.

[0377] Während des Betriebs wurde der Reaktor kontinuierlich mit einem Sauerstoffgasstrom und einer wässrigen, NPMIDA-haltigen Einspeisematerialaufschlämmung beschickt. Der Sauerstoff wurde in das Reaktionsmedium durch eine in der Nähe des Rührwerks angeordnete Fritte eingespeist. Ein flüssiger, Glyphosat-haltiger Produktstrom wurde aus dem Reaktor kontinuierlich über eine Fritte abgezogen, welche es erlaubte, jeden dem Reaktor zugeführten Katalysator im Reaktionsmedium zurückzuhalten. Der (CO_2 und nicht umgesetzten Sauerstoff enthaltende) Produktgasstrom wurde kontinuierlich aus dem Kopfraum des Reaktors abgelüftet.

[0378] Das kontinuierliche Reaktorsystem wurde in einer Weise ähnlich der vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen, angefahren, indem der Reaktor nach Chargenart angestellt und kurz danach mit der Flüssigkeitsströmung durch das System begonnen wurde. Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung umfasste NPMIDA (etwa 2,9 Gew.-%). Der Katalysator wurde nach einem Verfahren hergestellt, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 14 beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Zinn (1,0 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 34 zusammengefasst. Die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidation sind nachstehend in Tabelle 35 wiedergegeben.

Tabelle 34

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 14

Katalysatorkonzentration im Reaktor:	1 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000
Flüssigkeitsströmung:	15,3 ml/min
Druck:	690 kPa (100 psig)
Sauerstoffströmungsrate:	150 sccm
Temperatur:	95°C
Reaktionsmasse:	300 g
Rührertyp:	radial (3,18 cm (1,25″)

Tabelle 35

Oxidationsergebnisse für Beispiel 14

Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
0,0	2,87	0,00	4,6	14,9
0,3	2,94	0,01	13,4	18,9
0,7	2,01	0,79	760,4	563,1
1,0	0,12	2,07	1893,6	1566,6
1,3	0,07	2,32	1953,6	1713,4
1,7	0,01	2,27	2111,1	1497,2
2,0	0,00	2,27	2167,1	1487,9
2,3	0,00	2,26	2155,1	1509,2

Tabelle 35 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)	Formaldehyd (ppm)	Ameisensäure (ppm)
2,7	0,00	2,26	2183,1	1495,9
3,0	0,00	2,27	2189,8	1549,3
3,3	0,00	2,27	2195,1	1535,9
3,7	0,00	2,28	2196,5	1538,6
4,0	0,04	2,26	2184,5	1522,6
4,3	0,03	2,26	2184,5	1474,5
4,4	0,00	2,26	2177,8	1478,5

Beispiel 15

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Sn/C-Katalysators

[0379] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Sn/C-Katalysators. Der Versuch war darauf ausgelegt die Auswirkung von Druck, Flüssigkeits- und Gasströmung auf die Umwandlung von NPMIDA zu Glyphosat zu veranschaulichen.

[0380] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 14 beschriebenen, welches einen 500 ml Hastelloy C Autoklav (Autoclave Engineers) umfasste. Der Reaktor war mit einem Rührwerk mit einer Turbine mit 6 Laufschaufeln von 3,18 cm (1,25") Durchmesser ausgerüstet. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde mithilfe eines Füllstandsanzeigers überwacht, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen. Es wurde eine Innenkühlschlange verwendet, um die Temperatur innerhalb des Reaktors während des Reaktionsverlaufs zu regeln.

[0381] Während des Betriebs wurde der Reaktor kontinuierlich mit einem Sauerstoffgasstrom und einer wässrigen, NPMIDA-haltigen Einspeisematerialaufschlämmung beschickt. Der Sauerstoff wurde in das Reaktionsmedium durch eine in der Nähe des Rührwerks angeordnete Fritte eingespeist. Ein flüssiger, Glyphosat-haltiger Produktstrom wurde aus dem Reaktor kontinuierlich über eine Fritte abgezogen, welche es erlaubte, jeden dem Reaktor zugeführten Katalysator im Reaktionsmedium zurückzuhalten. Der Produktgasstrom (enthaltend CO_2 und nicht umgesetzten Sauerstoff) wurde kontinuierlich aus dem Kopfraum des Reaktors abgelüftet.

[0382] Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung umfasste NPMIDA (etwa 3,0 Gew.-%), Formaldehyd (etwa 1000 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (etwa 5100 ppm des Gewichts). Der Katalysator wurde nach einem Verfahren hergestellt, ähnlich dem nachstehend beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Zinn (1,0 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger:

Abscheidung eines Zinn-Aktivators auf einem Kohlenstoffträger.

[0383] Aktivkohle (20 g) wurde in etwa 2 l Wasser aufgeschlämmt. Als Nächstes wurde 0,39 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 500 g 0,5% HNO_3 gelöst. Nach Zugabe der gesamten Lösung wurde die Aufschlämmung 2 h gerührt. Dann wurde der pH auf 9,5 eingestellt und die Aufschlämmung noch ein paar Stunden gerührt. Als Nächstes wurde die Aufschlämmung filtriert und der Rückstand bis zum Erreichen einer konstanten Leitfähigkeit mit viel Wasser gewaschen. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet und lieferte 1% Zinn auf Kohlenstoff. Nach dem Trocknen wurde das Material aus 1% Zinn auf Kohlenstoff 6 h in Argon bei 500°C gebrannt.

[0384] Zur Abscheidung von Platin auf dem Kohlenstoffträger wurde zuerst 5 g des Materials aus 1% Zinn auf Kohlenstoff in etwa 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Dann wurde 0,705 g H_2PtCl_6 in etwa 125 ml Wasser gelöst und tropfenweise zugegeben. Nachdem die gesamte H_2PtCl_6-Lösung zugegeben worden war, wurde die Aufschlämmung 2,5 h gerührt. Dann wurde der pH mit verdünntem NaOH auf 9,5 eingestellt und noch einige Stunden weitergerührt. Anschließend wurde die Aufschlämmung filtriert und der Rückstand bis zum Erreichen einer konstanten Leitfähigkeit mit viel Wasser gewaschen. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet.

[0385] Diese Verfahren lieferte einen Katalysator, welcher 5% Platin und 1% Zinn auf Kohlenstoff umfasste.

[0386] Das kontinuierliche Reaktorsystem wurde in einer Weise, ähnlich der vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen, angefahren, indem der Reaktor nach Chargenart angestellt und kurz danach mit der Flüssigkeitsströmung durch das System begonnen wurde. Während des Versuchsverlaufs wurde die Sauerstoffströmungsrate über den Bereich von 75 bis 300 sccm hoch- und zurückgefahren. Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 36 zusammengefasst. Die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidation sind nachstehend in Tabelle 37 wiedergegeben.

Tabelle 36

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 15

Katalysatorkonzentration im Reaktor:	1 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000
Flüssigkeitsströmung:	veränderlich (vgl. Werte)
Druck:	veränderlich (vgl. Werte)
Sauerstoffströmungsrate:	veränderlich (vgl. Werte)
Temperatur:	100°C
Reaktionsmasse:	300 g
Rührertyp:	radial (3,18 cm (1,25")

Tabelle 37

Oxidationsergebnisse für Beispiel 15

Zeit (min.)	Flüssigkeits-einspeisrate	Druck (psig)	Druck-Messung kPa	O_2 Fließrate (sccm)	Gl Gew.-%	Gly Gew.-%	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NMG (ppm)	NFG (ppm)	AMPA (ppm)	MAMPA (ppm)	% CO_2 im Abgas
0	50	100,2	690,9	149,6	0,69	1,40	1713	4901	26	167	20	11	66
21	50	100,1	690,2	149,6	0,88	1,35	1756	5247	31	139	12	12	74
42	50	99,9	688,8	149,6	0,92	1,34	1709	5342	19	136	9	8	76
63	50	99,9	688,8	149,6	0,90	1,34	1671	5293	23	133	9	12	78
84	50	100,1	690,2	149,6	0,91	1,40	1709	5411	23	135	9	13	79
105	50	100	689,5	149,6	0,81	1,41	1685	5311	21	128	12	12	82
126	50	99,9	688,8	149,6	0,84	1,42	1686	5416	24	128	11	12	84
147	50	100	689,5	149,6	0,85	1,42	1685	5365	21	126	9	12	84
168	50	100	689,5	149,6	0,88	1,41	1650	5357	20	120	9	12	85
189	50	100	689,5	149,6	0,87	1,42	1651	5344	19	117	9	9	85
210	50	100,1	690,2	149,6	0,94	1,36	1607	5312	20	115	8	9	83
231	35	100	689,5	149,6	0,38	1,56	1312	4661	21	136	15	12	87
252	35	100,6	693,6	149,6	0,45	1,84	1799	5456	24	173	18	11	83
273	35	100	689,5	149,6	0,33	1,93	1794	5456	33	213	29	19	80
294	35	99,9	688,8	149,6	0,32	1,88	1785	5335	13	199	27	-	85
315	35	100,1	690,2	149,6	0,31	1,90	1834	5388	30	205	27	13	85
336	35	100,2	690,9	149,6	0,30	1,90	1866	5398	32	184	26	19	84
357	35	100	689,5	149,6	0,36	1,92	1887	5421	35	182	26	19	84

DE 601 15 019 T2 2006.08.03

Tabelle 37 (Fortsetzung)

Zeit (min.)	Flüssigkeits-einspeisrate	Druck (psig)	Druck-Messung kPa	O_2 Fließrate (sccm)	Gl Gew.-%	Gly Gew.-%	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NMG (ppm)	NFG (ppm)	AMPA (ppm)	MAMPA (ppm)	% CO_2 im Abgas
378	35	100	689,5	149,6	0,33	1,92	1884	5322	31	175	27	17	83
399	35	100	689,5	149,6	0,36	1,92	1906	5366	33	176	26	18	83
420	35	99,8	688,1	149,6	0,35	1,95	1932	5386	33	177	27	19	83
441	35	100	689,5	149,6	0,34	1,93	1950	5331	33	174	29	18	83
462	35	100,1	690,2	149,6	0,33	1,90	1956	5248	33	170	31	18	83
483	20	100,2	690,9	149,6	0,04	2,18	1547	4205	9	233	188	-52	77
504	20	100,2	690,9	149,6	0,01	2,15	1656	4325	10	231	304	75	68
525	20	100	689,5	149,6	0,01	2,19	1756	4613	12	239	329	80	66
546	20	99,9	688,8	149,6	0,01	2,15	1799	4703	12	233	324	84	64
567	20	100	689,5	149,6	0,01	2,13	1822	4743	15	226	319	79	63
588	20	100	689,5	149,6	0,02	2,10	1839	4750	16	229	309	80	62
614	-	99,9	688,8	149,6			-	-	-	-	-	-	61
635	-	100,1	690,2	149,6				-	-	-	-	-	61
656	-	99,9	688,8	149,6			-	-	-	-	-	-	60
677	50	100	689,5	149,6	0,52	1,79	2379	5668	27	181	66	23	64
698	35	99,8	688,1	149,6	0,66	1,14	1563	4079	20	88	12	13	70
719	35	100	689,5	149,6	0,29	1,95	2271	5382	34	180	38	18	80
740	35	99,5	686,0	149,6	0,27	2,00	2334	5428	35	183	39	19	79
761	35	100,8	695,0	0			-	-	-	-	-	-	54

Tabelle 37 (Fortsetzung)

Zeit (min.)	Flüssigkeits-einspeisrate	Druck (psig)	Druck-Messung kPa	O_2 Fließrate (sccm)	Gl Gew.-%	Gly Gew.-%	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NMG (ppm)	NFG (ppm)	AMPA (ppm)	MAMPA (ppm)	% CO_2 im Abgas
782	35	100,1	690,2	0	2,76	0,10	980	4930	12	13	0	8	53
803	35	99,7	687,4	150	1,67	1,07	1344	4074	8	97	5	9	17
824	35	100,2	690,9	150	0,65	1,71	2002	5269	20	148	17	12	59
845	35	100,2	690,9	150	0,55	1,79	2218	5499	24	151	23	14	68
979	35	99,6	686,7	199,8	0,02	1,93	2271	4947	20	174	832	32	44
1047	35	100	689,5	199,8	0,38	1,90	2342	5881	29	152	25	20	43
1067	35	100	689,5	199,8	0,19	2,05	2532	5723	34	162	50	22	56
1086	35	99,9	688,8	199,8	0,17	2,02	2663	5615	35	164	57	25	57
1106	35	100	689,5	199,8	0,19	2,02	2703	5584	36	163	55	25	56
1126	35	100,2	690,9	199,8	0,19	2,05	2797	5672	37	165	54	26	55
1145	35	100,1	690,2	199,8	0,22	1,99	2783	5551	37	158	48	24	54
1165	35	100,1	690,2	199,8	0,23	1,99	2813	5567	36	161	45	26	54
1186	35	100,1	690,2	199,8	0,24	2,01	2835	5605	35	158	44	25	53
1205	35	100	689,5	199,8	0,25	2,01	2880	5592	36	162	45	25	53
1225	35	100,2	690,9	199,8	0,25	2,00	2839	5535	35	158	43	24	52
1244	35	100,1	690,2	199,8	0,25	1,96	2809	5478	35	156	43	23	53
1274	20	100,1	690,2	199,8	0,00	2,05	1740	4227	8	197	444	92	52
1296	20	100	689,5	199,8	0,00	2,07	1955	4675	16	208	439	86	48
1317	20	100	689,5	199,8	0,00	2,05	1872	4701	12	172	439	92	48

Tabelle 37 (Fortsetzung)

Zeit (min.)	Flüssigkeits-einspeisrate	Druck (psig)	Druck-Messung kPa	O_2 Fließrate (sccm)	Gl Gew.-%	Gly Gew.-%	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NMG (ppm)	NFG (ppm)	AMPA (ppm)	MAMPA (ppm)	% CO_2 im Abgas
1337	20	99,8	688,1	199,8	0,00	2,05	1688	4991	15	213	402	87	47
1354	20	100,2	690,9	199,8	0,00	2,07	2005	4982	14	217	417	86	46
1374	20	100,3	691,5	199,8	0,00	2,10	2122	5160	19	219	418	72	46
1444	20	99,9	688,8	199,8	0,00	2,09	2183	5228	21	220	369	93	44
1464	20	99,5	686,0	199,8	0,00	2,10	2127	5183	17	224	407	89	44
1484	35	100	689,5	199,8	0,22	2,05	2966	5982	50	184	69	30	47
1504	35	100,1	690,2	199,8	0,28	1,95	2930	5759	37	163	38	28	49
1524	35	99,8	688,1	199,8	0,34	1,93	3041	5728	48	158	38	22	47
1544	35	100	689,5	199,8	0,36	1,99	3003	5685	30	150	38	22	47
1564	35	99,4	685,3	199,8	0,15	2,15	2965	5668	34	162	63	27	57
1584	35	100	689,5	199,8	0,26	2,00	3027	5687	45	167	46	27	52
1604	35	100,2	690,9	199,8	0,26	2,00	3020	5647	39	165	44	26	50
1624	35	129,7	894,3	199,8	0,15	2,07	3116	5613	42	168	68	30	51
1644	35	130	896,3	199,8	0,14	2,07	3146	5571	41	169	70	30	51
1664	35	130,1	897,0	199,8	0,16	2,06	3166	5599	41	168	63	30	50
1684	35	129,9	895,6	199,8	0,15	2,07	3199	5626	41	170	64	30	50
1704	35	129,8	894,9	199,8	0,16	2,07	3179	5640	41	168	58	30	49
1724	35	130	896,3	199,8	0,17	2,06	3189	5674	40	165	58	27	48
1744	35	129,8	894,9	199,8	0,19	2,02	3178	5669	41	164	54	28	48

Tabelle 37 (Fortsetzung)

Zeit (min.)	Flüssigkeits-einspeisrate	Druck (psig)	Druck-Messung kPa	O_2 Fließrate (sccm)	Gl Gew.-%	Gly Gew.-%	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NMG (ppm)	NFG (ppm)	AMPA (ppm)	MAMPA (ppm)	% CO_2 im Abgas
1764	35	129,8	894,9	199,8	0,20	2,00	3179	5625	41	163	52	26	47
1784	35	130	896,3	199,8	0,30	1,99	2839	5551	31	161	55	22	52
1804	35	130,2	897,7	199,8	0,20	2,01	2657	5350	30	159	68	31	56
1824	35	130	896,3	199,8	0,10	2,14	2844	5516	31	177	100	38	56
1844	35	130	896,3	199,8	0,10	2,13	2822	5474	30	337	99	37	57
1864	35	130	896,3	150	0,20	2,05	2711	5517	35	313	64	29	62
1884	35	129,9	895,6	150	0,23	2,08	2754	5580	30	314	42	23	65
1904	35	130,4	899,1	150	0,36	1,90	2561	5336	32	274	36	20	66
1924	35	129,4	892,2	150	0,43	1,89	2691	5498	31	275	33	18	64
1944	35	130	896,3	150	0,22	2,09	2583	5419	40	314	77	31	73
1964	35	130	896,3	150	0,28	1,99	2789	5505	35	294	42	22	68
1984	35	130,2	897,7	150	0,27	1,98	2885	5510	35	292	43	23	65
2004	35	129,9	895,6	150	0,27	1,99	2926	5529	34	295	42	25	64
2024	35	130,1	897,0	150	0,24	2,02	2960	5525	37	301	44	27	63
2044	35	130,2	897,7	150	0,25	2,04	2989	5607	35	313	44	25	62
2064	35	129,7	894,3	150	0,30	1,98	2995	5549	34	299	40	21	62
2084	35	129,9	895,6	150	0,28	1,99	3033	5588	35	305	40	23	61
2104	20	130,4	899,1	200	0,18	2,10	2637	5240	25	307	229	62	54
2124	20	130	896,3	200	0,00	2,12	2078	4637	13	283	634	93	48

Tabelle 37 (Fortsetzung)

Zeit (min.)	Flüssigkeits-einspeisrate	Druck (psig)	Druck-Messung kPa	O_2 Fließrate (sccm)	Gl Gew.-%	Gly Gew.-%	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NMG (ppm)	NFG (ppm)	AMPA (ppm)	MAMPA (ppm)	% CO_2 im Abgas
2144	20	129,7	894,3	200	0,00	2,20	2171	4975	14	332	686	114	46
2164	20	129,8	894,9	200	0,00	2,12	2299	5001	24	219	606	100	45
2184	20	129,7	894,3	200	0,00	2,13	2237	4955	20	230	692	110	46
2204	20	130,1	897,0	200	0,00	2,14	2260	5044	19	238	695	123	46
2224	20	130,4	899,1	200	0,00	2,12	2319	5014	23	230	662	111	45
2244	20	129,7	894,3	200	0,00	2,14	2386	5142	25	235	644	116	44
2264	20	129,9	895,6	200	0,00	2,12	2525	5172	34	231	516	124	42
2284	20	130	896,3	150	0,00	2,19	2428	5249	24	244	595	116	49
2304	20	130,3	898,4	150	0,01	2,10	2396	5058	31	225	460	89	53
2324	20	129,8	894,9	150	0,03	1,89	2401	4766	40	182	285	72	52
2344	20	129,7	894,3	150	0,01	2,15	2565	5195	37	231	377	84	51
2364	20	129,9	895,6	150	0,01	2,13	2490	5064	34	225	403	89	54
2384	20	129,9	895,6	150	0,01	2,10	2382	4983	30	224	444	88	55
2404	20	129,7	894,3	150	0,01	2,17	2409	5063	26	228	450	84	54
2424	20	129,7	894,3	150	0,01	2,18	2501	5178	30	234	418	83	54
2444	20	130,3	898,4	150	0,01	2,14	2668	5358	47	231	328	75	52

Beispiel 16

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Fe/C-Katalysators

[0387] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat unter Verwendung eines frischen heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe/C-Katalysators in einem Rührbehälterreaktor. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Bedingungen zu simulieren, welche in der ersten Reaktionszone eines

kontinuierlichen Oxydationsreaktorsystems auftreten könnten.

[0388] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 13 beschriebenen, welches einen 500 ml Hastelloy C Autoklav umfasste. Der Reaktor war mit einem Rührwerk mit einer Turbine mit 6 Laufschaufeln von 3,18 cm (1,25") Durchmesser ausgerüstet. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde mithilfe eines Füllstandsanzeigers überwacht, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen. Es wurde eine Innenkühlschlange verwendet, um die Temperatur innerhalb des Reaktors während des Reaktionsverlaufs zu regeln.

[0389] Während des Betriebs wurde der Reaktor kontinuierlich mit einer wässrigen, NPMIDA-haltigen Einspeisematerialaufschlämmung und einem Sauerstoffgasstrom beschickt. Der Sauerstoff wurde in das Reaktionsmedium durch eine in der Nähe des Rührwerks angeordnete Fritte eingespeist. Ein flüssiger, Glyphosat-haltiger Produktstrom wurde aus dem Reaktor kontinuierlich über eine Fritte abgezogen, welche es erlaubte, jeden dem Reaktor zugeführten Katalysator im Reaktionsmedium zurückzuhalten. Der Produktgasstrom (enthaltend CO_2 und nicht umgesetzten Sauerstoff) wurde kontinuierlich aus dem Kopfraum des Reaktors abgelüftet.

[0390] Die in den Reaktor eingespeiste wässrige Einspeisematerialaufschlämmung umfasste NPMIDA (etwa 9,9 Gew.-%), Glyphosat (1,3 Gew.-%), Formaldehyd (3600 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (etwa 6200 ppm des Gewichts). Der Katalysator wurde nach einem Verfahren hergestellt, ähnlich dem vorstehend für Beispiel 1 beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Das kontinuierliche Reaktorsystem wurde in einer Weise angefahren, ähnlich der vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen, indem der Reaktor nach Chargenart angestellt und kurz danach mit der Flüssigkeitsströmung durch das System begonnen wurde.

[0391] Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 38 zusammengefasst. Die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidation sind nachstehend in Tabelle 39 wiedergegeben.

Tabelle 38

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 16

Katalysatorkonzentration im Reaktor:	1 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000
Druck:	690 kPa (100 psig)
Sauerstoffströmungsrate:	630 sccm
Temperatur:	100°C
Reaktionsmasse:	300 g
Rührertyp:	radial (3,18 cm (1,25″)

Tabelle 39

Oxidationsergebnisse von Beispiel 16

Zeit (min)	NPMIDA (Gew.-%)	Glyphosat (Gew.-%)
60	0,12	5,16
90	0,05	6,34
151	0,03	3,64
181	0,32	6,06
211	0,35	6,33
241	0,34	6,23
271	0,27	6,06
301	0,32	6,22
331	0,31	6,22
362	0,28	6,25
392	0,29	6,08
422	0,30	6,22
452	0,25	6,17
482	0,03	5,59
512	0,01	4,03
542	0,04	4,42
573	0,18	4,84
603	0,15	5,69
633	0,23	5,85
663	0,32	6,37

Beispiel 17

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Fe/C-Katalysators

[0392] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe/C-Katalysators in einem Rührbehälterreaktor. Der Versuch war darauf ausgelegt, die Bedingungen zu simulieren, welche in einer zweiten Reaktionszone eines kontinuierlichen Reaktorsystems auftreten könnten.

[0393] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 13 beschriebenen, welches einen 1000 ml Hastelloy C Autoklav umfasste. Der Reaktor war mit einem Rührwerk mit einer Turbine mit 6 Laufschaufeln von 3,18 cm (1,25") Durchmesser ausgerüstet. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde mithilfe eines Füllstandsanzeigers überwacht, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen. Es wurde eine Innenkühlschlange verwendet, um die Temperatur innerhalb des Reaktors während des Reaktionsverlaufs zu regeln.

[0394] Während des Betriebs wurde der Reaktor kontinuierlich mit einer wässrigen, NPMIDA-haltigen Einspeisematerialaufschlämmung und einem Sauerstoffgasstrom beschickt. Der Sauerstoff wurde in das Reaktionsmedium durch eine in der Nähe des Rührwerks angeordnete Fritte eingespeist. Ein flüssiger, Glyphosat-haltiger Produktstrom wurde aus dem Reaktor kontinuierlich über eine Fritte abgezogen, welche es erlaubte, jeden dem Reaktor zugeführten Katalysator im Reaktionsmedium zurückzuhalten. Der Produktgasstrom (enthaltend CO_2 und nicht umgesetzten Sauerstoff) wurde kontinuierlich aus dem Kopfraum des Reaktors abgelüftet.

[0395] Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung enthielt NPMIDA (1,9 Gew.-%), Glyphosat (6,7 Gew.-%), Formaldehyd (2400 ppm des Gewichts) Ameisensäure (4600 ppm des Gewichts), NMG (280 ppm des Gewichts), AMPA (400 ppm des Gewichts) und MAMPA (200 ppm des Gewichts). Der Katalysator wurde nach einem Verfahren hergestellt, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 1 beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Das kontinuierliche Reak-

torsystem wurde in einer Weise in Betrieb genommen, ähnlich der vorstehend in Beispiel 5 beschriebenen, indem der Reaktor nach Chargenart angefahren und kurz danach die Flüssigkeitsströmung durch das System angestellt wurde. Die Betriebsbedingungen sind nachstehend in Tabelle 40 zusammengefasst. Das Flüssigprodukt wurde mittels HPLC analysiert und die Analysenergebnisse der kontinuierlichen Oxidation sind nachstehend in Tabelle 41 wiedergegeben.

Tabelle 40

Zusammenfassung der Betriebsbedingungen von Beispiel 17

Katalysatorkonzentration im Reaktor:	1 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000
Flüssigkeitsströmung:	60,4 ml/min
Druck:	veränderlich (vgl. Werte)
Sauerstoffströmungsrate:	veränderlich (vgl. Werte)
Temperatur:	100°C
Reaktionsmasse:	725 g
Rührertyp:	radial (3,18 cm (1,25″)

Tabelle 41

Oxidationsergebnisse für Beispiel 17

Zeit (min.)	Druck (psig)	Druck (kPa)	O2-Fluss (sccm)	NPMIDA (Gew.%)	Glyphosat (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
0	100	690	225	1,52	5,72	951	2822
60	100	690	225	0,48	7,55	1127	4404
121	100	690	225	0,47	7,62	1219	4419
181	100	690	225	0,46	7,57	1272	4442
241	100	690	225	0,45	7,63	1301	4434
302	100	690	225	0,45	7,74	1351	4590
362	100	690	315	0,19	7,68	1467	4230
422	100	690	315	0,10	7,65	1518	3739
482	100	690	315	0,10	7,77	1633	3756
543	100	690	315	0,10	7,77	1684	3714
603	100	690	315	0,11	7,75	1671	3741
663	99	683	315	0,10	7,78	1724	3721
724	100	690	292	0,13	7,75	1706	3840
784	100	690	292	0,13	7,84	1758	3905
844	100	690	292	0,13	7,76	1748	3908
904	100	690	292	0,11	7,81	1608	3884
965	100	690	292	0,11	7,75	1659	3901
1025	100	690	292	0,11	7,91	1703	3973
1085	100	690	292	0,11	8,05	1819	4108
1145	100	690	270	0,15	7,82	1681	4120

Tabelle 41 (Fortsetzung)

Zeit (min.)	Druck (psig)	Druck (kPa)	O2-Fluss (sccm)	NPMIDA (Gew.%)	Glyphosat (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
1206	100	690	270	0,14	7,74	1687	4438
1266	100	690	270	0,16	7,52	1850	4063
1326	100	690	270	0,13	7,42	1754	3962
1748	100	690	247	0,64	6,77	1566	4025
1809	100	690	247	0,65	7,70	1572	4266
1869	100	690	247	0,65	7,52	1545	4313
1929	100	690	247	0,67	7,54	1612	4473
1989	100	690	247	0,63	7,50	1620	4436
2050	100	690	247	0,59	7,59	1640	4500
2110	100	690	225	0,59	7,18	1562	4321
2170	100	690	225	0,68	7,50	1639	4517
2261	100	690	225	0,66	7,60	1659	4551
2351	100	690	225	0,59	7,41	1677	4519
2411	100	690	360	0,16	7,86	1907	4157
2472	100	690	360	0,16	7,86	2039	4040
2532	100	690	360	0,10	7,89	2028	3664
2592	100	690	360	0,09	7,98	2045	3635
2653	100	690	360	0,10	7,82	2150	3628
2713	70	483	360	0,11	8,47	2036	4008
2773	71	490	360	0,08	7,55	1338	2920

Beispiel 18

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines Pt/Fe/C-Katalysators

[0396] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe/C-Katalysators in einem Festbettreaktor. Der Versuch war darauf ausgelegt einen kleinen anfänglichen Abschnitt eines Festbettreaktors zu simulieren, in den eine gasförmige und flüssige Einspeisung im Gleichstrom eintritt.

[0397] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches einen vertikalen Rohrreaktors aus Edelstahl (2,2 cm Innendurchmesser; 61,5 cm Länge; 215 ml Volumen) umfasste. Die gasförmige und flüssige Einsspeisung trat oben in den Rohrreaktor ein und strömte durch den Reaktor nach unten. Der Reaktor war mit einer Mischung aus Katalysator (50 g) und Raschig-Ringen aus Glas (6 mm) gefüllt. Der Katalysator umfasste 2 Gew.-% Platin und 0,2 Gew.-% Eisen auf einem granulären 3,28 mm (1/8-inch) Kohlenstoffträger. Der Reaktor wurde mit warmem Wasser auf etwa 90°C erwärmt und mit Stickstoff mit einem Druck von etwa 690 kPa (100 psig) beaufschlagt. Nachdem der Reaktor eine Temperatur von 90°C erreicht hatte, wurde der Wasser- und Stickstoffstrom abgestellt und mit der Flüssigkeits- und Sauerstoffeinspeisung begonnen.

[0398] Die flüssige Einspeisung wurde oben auf den Reaktor bei 90°C aufgegeben und umfasste eine wässrige Einspeisematerialaufschlämmung, welche NPMIDA (3,00 Gew.-%) und Ameisensäure (0,54 Gew.-%) enthielt. Der Sauerstoff wurde oben in den Reaktor unter Aufrechterhaltung eines Drucks von 690 kPa (100 psig) eingespeist. Die Flüssigkeits- und Sauerstoffeinspeiseraten wurden in einer Reihe von 4 Versuchen variiert, wie nachstehend in Tabelle 42 angegeben. Bei jedem Versuch ließ man sich das Gleichgewicht im System mindestens eine halbe Stunde einstellen, ehe am Säulenausfluss Proben abgenommen und auf Ameisensäure und Glyphosat analysiert wurden.

Tabelle 42

Ausflussanalyse unter verschiedenen Betriebsbedingungen für Beispiel 18

Flüssigkeits-strömung (ml/min)	Sauerstoff-strömung (sccm)	Glyphosat (%)	Ameisensäure (%)	Formaldehyd (%)
100	100	0,11	0,47	~0,011
100	200	0,13	0,46	~0,014
50	100	0,24	0,38	~0,018
25	100	0,41	0,33	~0,026

Beispiel 19

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in zwei in Reihe angeordneten Rührbehälterreaktoren mir Katalysatorrückführung und Kristallisatorrückführung

[0399] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit einer heterogenen teilchenförmigen Katalysatoraufschlämmung in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches zwei Rührbehälterreaktoren in Reihe umfasst. Die zwei Rührbehälterreaktoren (R1 und R2) entsprachen den in Beispiel 8 beschriebenen, außer dass die Rührwerksanordnung nicht nach DISPERSIMAX-Art betrieben wurde. Der aus dem Reaktionsmischungsauslass von R2 abgezogene Katalysator wurde kontinuierlich unter Verwendung eines Rückspülfiltersystems filtriert, welches parallele Filterkörper umfasste und der abgetrennte Katalysator zu R1 zurückgeführt. Das kristalline N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt wurde aus dem Filtrat in einen Kristallisator (30 L) gewonnen und die Mutterlauge aus dem Kristallisator zu R1 zurückgeführt.

[0400] Der Katalysator wurde nach einem Verfahren hergestellt, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 1 beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger. Bei diesem Beispiel wurde der teilchenförmige heterogene Katalysator mit dem Ausfluss aus R1 über R1 nach R2 transportiert, einschließlich einer geringen Menge eingeschlossenen Gases. Der mit dem Reaktorausfluss aus R2 ausgetragene Katalysator wurde im Rückspülfilter abgetrennt und zu R1 zurückgeführt. Der Rückspülkatalysatorfilter wirkte auch als Flüssigkeits/Gas-Trennvorrichtung für den Ausfluss aus R2. Das Filtrat aus dem Rückspülkatalysatorfilter wurde zur Gewinnung von kristallinem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu einem Kristallisator weitergeleitet. Die aus dem Kristallisator resultierende Mutterlauge wurde dazu verwendet, die Katalysatorfilterkörper zurückzuspülen und wurde mit dem abgetrennten Katalysator zu R1 zurückgeführt.

[0401] Die Betriebsbedingungen für R1 und R2 sind in Tabelle 43 zusammengefasst. R1 und R2 wurden anfänglich wie in Tabelle 43 angegeben, beschickt und Sauerstoff im Gleichstrom mit der NPMIDA-Einspeisung eingeleitet. Die NPMIDA-Einspeisung umfasste eine wässrige Einspeisematerialaufschlämmung, welche etwa 12,5% bis etwa 15% NPMIDA sowie Muterlauge aus dem Rückfluss des Katalysatorfilters enthielt, was eine wirksame vereinigte Einspeisung in R1 ergab. Die wirksame vereinigte Einspeisung wurde anfänglich mit 4,3 Gew.-% eingeführt und später auf 5,2 Gew.-% erhöht. Während des gesamten Laufs wurde Wismutoxid zugegeben, um die die Ameisensäureabbaurate zu erhöhen. Wismutoxid wurde diskontinuierlich zu R1 (~5 mg pro Zugabe) zugegeben und auch kontinuierlich durch Zugabe zur NPMIDA-Einspeiseaufschlämmung (4–25 mg pro 20 kg NPMIDA-Aufschlämmung). Die der Einspeiseaufschlämmung zugesetzte Häufigkeit und Menge Wismutoxid ist in Tabelle 44 aufgeführt. Die wässrige Einspeiseaufschlämmung in R1 (einschließend die Komponenten aus der mit dem Katalysator zurückgeführten Kristallisatormutterlauge), der Reaktorsauslauf aus R1 und der Reaktorauslauf aus R2 wurden mittels HPLC analysiert. Die HPLC-Analysenwerte sind in Tabelle 45 wiedergegeben.

Tabelle 43

Betriebsbedingungen für das kontinuierliche Oxidationsreaktorsystem von Beispiel 19

Reaktoranfangscharge	R1	R2
Katalysator:	0,8 Gew.-%	0,8 Gew.-%
NPMIDA:	0,8 Gew.-%	0,3 Gew.-%
Glyphosat:	5,0 Gew.-%	5,0 Gew.-%
Formaldehyd:	500 ppm	500 ppm
Ameisensäure:	2000 ppm	2000 ppm
Wasser:	2700 ml	1500 ml
Betriebsbedingungen		
Katalysatorkonzentration[1]:	0,8-1,4 Gew.-%	0,8-1,4 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000	600
Gesamtflüssigkeitsströmung in R1:	147,4 g/min	147,4 g/min
Druck:	690 kPa (100 psig)	690 kPa (100psig)
Sauerstoff:	900-1700 sccm	120-700 sccm
Temperatur:	95°C-100°C	95°C-100°C
Reaktionsmasse:	2950 g	1725 g
Rührertyp:	radial 5 cm (2″)[2]	radial 5 cm (2″)[2]
Strömungsrate der NPMIDA Aufschlämmung:	50 g/min	nicht bestimmt
RML-Strömungsrate[3]:	97,4 ml/min	nicht bestimmt

1. Die Katalysatorscharge betrug anfänglich 0,8 Gew.-%. Während des Laufs wurde die Katalysatorbeladung nach 69 h auf 1,0 Gew.-%, nach 119 h auf 1,2 Gew.-% und nach 143 h auf 1,4 Gew.-% gesteigert.
2. Es wurde ein stromabwärts fördernder Flügelrührer auf der Rührwelle etwa in der Mitte der Flüssigkeitssäule installiert.
3. Die Kristallisatormutterlauge (RML) wurde dazu verwendet, den Katalysatorfilter rückzuspülen und den abfiltrierten Katalysator mit RML zu R1 zurückzufördern.

Tabelle 44

Häufigkeit und Menge der Wismutoxidzugabe zum Reaktorsystem

Abgelaufene Zeit (h)	Wismutoxidzugabe
19,4	12,5 mg zu R1 mit 50 ml H_2O
19,6	4,2 mg zu 20 kg NPMIDA-Einspeise-aufschlämmung
46,2	12,7 mg zu R1 mit 50 ml H_2O
102,3	12,8 mg zu R1 mit 50 ml H_2O
	4,2 mg zu 20 kg NPMIDA-Einspeise-aufschlämmung
139,3	12,4 mg zu R1 mit 50 ml H_2O
	4,1 mg zu 20 kg NPMIDA-Einspeise-aufschlämmung
159,3	13,3 mg zu R1 mit 50 ml H_2O
	4,0 mg zu 20 kg NPMIDA-Einspeise-aufschlämmung
165,7	16,4 mg zu R1 mit 50 ml H_2O
	16,9 mg zu 20 kg NPMIDA-Einspeise-aufschlämmung
172,0	25 mg zu 20 kg NPMIDA-Einspeise-aufschlämmung
215,9	12,3 mg zu 20 kg NPMIDA-Einspeise-aufschlämmung
370,7	16,7 mg zu 20 kg NPMIDA-Einspeise-aufschlämmung

Tabelle 45

Analytische Ergebnisse für Beispiel 19

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
9,0	4,4	1,07	417	1775	0,62	3,86	841	3058	0,54	3,96	449	3147
12,1	4,31	1,08	408	1857	0,36	3,88	927	3446	0,24	3,98	417	3448
16,9	4,30	1,12	497	2179	0,32	4,10	984	3507	0,18	4,13	418	3416
18,0	4,30	1,03	492	2179	0,34	4,04	951	3664	0,19	3,80	401	3414
20,5	4,33	1,03	480	1853	0,57	4,35	1010	2941	0,29	3,81	354	2213
22,0	4,34	1,13	494	2082	0,52	4,20	943	2790	0,32	4,18	406	3058
27,0	4,31	2,27	269	1368	0,45	4,62	1035	3147	0,23	4,53	445	2911
30,0	4,32	2,54	310	1491	0,48	5,31	1196	3331	0,26	5,54	596	3364
30,7	4,31	2,57	311	1646	0,44	5,34	1178	3369	0,21	5,61	567	3347
34,5	4,27	2,43	406	1882	0,12	5,51	1282	3156	0,09	5,41	824	3364
36,0	4,29	2,42	432	1887	0,18	5,37	1332	3299	0,14	5,40	920	3381
39,0	4,30	2,44	459	1969	0,19	5,67	1049	3704	0,19	5,45	1017	3684
46,0	4,36	2,55	483	2176	0,52	5,65	1660	4224	0,41	5,88	1106	4447
47,3	4,42	2,46	429	1677	0,74	5,88	1567	3528	0,62	5,55	909	2608
48,3	4,39	2,44	405	1864	0,64	5,44	1382	2809	0,54	5,47	819	3297
50,7	4,44	2,76	552	2225	0,45	5,50	1505	3417	0,26	5,61	805	3245
56,5	4,35	2,59	518	1827	0,09	5,35	1566	2807	0,00	5,64	724	2113
59,0	4,37	2,51	591	2165	0,15	5,21	1700	3368	0,06	5,32	993	3359
62,1	4,32	2,51	649	2284	0,22	5,18	1760	3495	0,10	5,36	1087	3520
65,0	4,29	2,54	704	2213	0,17	5,22	1890	3634	0,06	5,42	1178	3718

DE 601 15 019 T2 2006.08.03

Tabelle 45 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
69,5	5,18	2,53	577	1805	0,21	5,42	1402	2211	0,19	5,38	710	2215
71,5	5,20	2,65	600	1898	0,35	5,74	1574	2468	0,22	5,88	881	2735
75,0	5,27	2,74	612	2134	0,56	5,08	1577	3240	0,40	6,06	958	3704
77,5	5,25	2,74	612	1828	0,44	5,84	1666	3256	0,27	6,06	952	2503
80,8	5,25	2,63	616	1802	0,46	5,75	1717	3406	0,26	5,90	961	2436
84,0	5,27	2,85	663	2114	0,50	5,84	1680	3328	0,31	6,47	1089	3437
87,0	5,27	2,63	656	2004	0,46	5,92	1735	3288	0,29	5,56	979	2897
91,0	5,26	2,47	687	1933	0,45	6,03	1924	3173	0,23	5,37	1012	2906
93,0	5,26	2,74	752	2122	0,45	6,10	1967	3706	0,23	6,37	1251	3605
97,7	5,24	2,69	898	2684	0,45	5,94	2248	4651	0,19	6,20	1569	4428
105,0	5,23	2,61	968	2210	0,42	5,79	2195	3791	0,21	6,11	1478	3276
107,0	5,24	2,64	1001	2388	0,48	5,77	2265	3935	0,24	5,95	1558	3403
109,0	5,24	2,63	1031	2242	0,52	5,80	2255	3697	0,26	6,16	1629	3480
111,0	5,24	2,59	1031	2242	0,52	5,80	2255	3697	0,26	6,03	1629	3480
116,0	5,19	2,68	1213	2620	0,46	6,02	2634	4379	0,14	6,15	1976	4163
129,5	5,27	2,66	1328	3239	0,70	5,91	2952	6163	0,42	6,05	2400	6449
134,0	5,27	2,58	1332	2880	0,76	5,72	3014	5731	0,43	5,78	2415	5125
135,5	5,41	2,65	1310	2872	1,14	5,62	2848	4719	0,96	6,02	2336	5095
140,3	5,23	2,84	1268	3477	0,52	6,34	3494	5613	0,15	6,53	2604	5308
142,0	5,21	2,78	1248	3364	0,39	6,07	3429	5113	0,09	6,30	2529	4891
144,6	5,20	2,84	849	3154	0,25	6,29	1751	4150	0,03	6,52	1058	4117
152,5	5,23	2,62	1026	3065	0,34	5,67	2330	3998	0,16	5,70	1711	3788

Tabelle 45 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
153,5	5,19	2,63	1046	2580	0,37	5,67	2317	4048	0,14	5,75	1724	3726
156,5	5,19	2,72	1135	2962	0,46	5,84	2729	5120	0,16	6,07	2011	5137
158,3	5,19	2,61	1168	2920	0,48	5,85	2747	5363	0,14	5,66	2132	4980
160,5	5,24	2,71	1150	2696	0,63	5,86	2750	5035	0,32	6,06	2066	4156
161,5	5,19	2,78	1135	2729	0,51	6,09	2670	4389	0,15	6,32	2010	4277
163,5	5,18	2,89	1192	3068	0,54	6,13	2844	5696	0,10	6,73	2219	5528
167,1	5,22	2,73	1261	3250	0,67	5,50	2659	5220	0,28	6,14	2476	6197
170,0	5,14	2,77	1431	3625	0,45	5,93	3133	5555	0,03	6,45	2474	5485
173,0	5,12	2,64	1484	3346	0,28	5,27	3099	4459	0,01	5,73	2564	4327
176,3	5,15	2,68	1528	3489	0,56	5,50	3175	5094	0,12	5,95	2649	5136
179,8	5,15	2,74	1280	3225	0,55	5,78	3222	4716	0,11	6,16	2587	4164
183,5	5,17	2,73	1306	3247	0,74	5,93	3308	4556	0,19	6,13	2684	4245
188,0	5,15	2,64	1244	3043	0,54	5,61	3143	3924	0,14	5,78	2455	3491
189,5	5,14	2,60	1624	2184	0,37	5,97	3165	3278	0,09	6,12	2481	3057
190,5	5,14	2,62	1601	1858	0,38	5,99	3109	3059	0,09	6,03	2417	2358
196,0	5,14	2,60	1624	2184	0,37	5,97	3165	3278	0,09	6,12	2481	3057
199,0	5,14	2,62	1601	1858	0,38	5,99	3109	3059	0,09	6,03	2417	2358
201,5	5,14	2,70	1559	1600	0,28	5,74	2889	2528	0,08	6,24	2305	2110
203,5	5,13	2,65	1525	1522	0,29	6,01	3001	2260	0,07	6,11	2241	1898
205,5	5,14	2,63	1517	1439	0,30	5,95	2871	2104	0,10	6,05	2210	1590
207,5	5,13	2,90	1448	1130	0,23	5,95	2819	1786	0,06	6,15	2065	1319
209,5	5,14	2,77	1492	1010	0,28	6,10	2929	1839	0,10	6,34	2224	1275

Tabelle 45 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
211,5	5,14	2,69	1453	932	0,27	5,64	2774	1736	0,10	6,05	2082	986
219,5	5,14	2,64	1287	585	0,28	5,81	2554	1234	0,07	6,02	1858	819
221,5	5,14	2,91	1273	538	0,37	5,86	2605	1227	0,10	6,03	1860	748
223,5	5,15	2,64	1272	530	0,35	5,95	2558	1146	0,09	5,97	1846	751
225,5	5,16	2,71	1262	489	0,42	5,98	2573	1144	0,12	6,12	1869	688
227,5	5,15	2,79	1254	473	0,39	5,78	2500	1122	0,10	6,40	1841	629
229,5	5,12	2,58	1222	165	0,36	5,95	2505	1028	0,08	5,70	1806	608
231,5	5,15	2,82	1222	429	0,39	6,09	2550	948	0,11	6,36	1844	595
233,5	5,16	2,81	1214	425	0,40	6,05	2514	902	0,12	6,32	1816	581
242,5	5,16	2,64	1131	326	0,51	5,91	2372	867	0,09	5,85	1597	495
244,0	5,16	2,50	1105	313	0,56	5,98	2416	791	0,11	5,36	1499	450
245,5	5,20	2,82	1186	314	0,71	6,07	2441	791	0,25	6,43	1796	469
248,0	5,14	2,81	1150	303	0,48	5,95	2458	746	0,03	6,41	1660	432
249,3	5,16	2,81	1165	304	0,45	5,74	2310	699	0,10	6,41	1717	432
250,3	5,17	2,79	1162	303	0,52	6,10	2409	787	0,13	6,34	1707	429
251,5	5,18	2,75	1150	287	0,58	5,72	2250	701	0,16	6,17	1663	370
256,0	5,16	2,88	1101	254	0,60	5,66	2166	625	0,03	6,43	1619	391
258,0	5,17	2,87	1108	310	0,81	5,91	2239	651	0,11	6,50	1693	429
260,0	5,16	2,83	1093	300	0,73	5,78	2234	612	0,06	6,35	1638	394
262,0	5,15	2,79	1091	249	0,71	5,77	2270	640	0,07	6,41	1674	395
267,0	5,30	2,70	1062	213	1,33	5,29	2049	531	0,55	6,00	1645	315
270,0	5,25	2,84	1080	222	1,12	5,88	2226	587	0,35	6,51	1710	349

Tabelle 45 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
271,0	5,20	2,87	1069	224	0,95	5,91	2243	685	0,19	6,60	1669	358
273,2	5,21	2,87	1071	247	0,90	5,93	2207	586	0,20	6,61	1675	440
273,8	5,21	2,83	1076	231	0,90	5,82	2235	640	0,23	6,48	1696	383
275,5	5,21	2,90	1107	237	0,93	5,68	2167	596	0,20	6,72	1809	406
277,0	5,18	2,87	1100	270	0,91	6,28	2240	590	0,12	6,61	1785	527
278,2	5,19	2,89	1163	240	0,94	5,95	2339	632	0,11	6,76	1852	422
281,5	5,20	2,79	1186	281	0,92	6,08	2505	729	0,12	6,39	1936	571
284,5	5,19	2,71	1162	244	0,87	6,04	2630	708	0,07	6,09	1847	437
287,5	5,19	2,69	1179	269	0,84	6,02	2693	745	0,07	6,03	1908	529
292,5	5,13	2,64	1177	241	0,20	5,87	2679	653	0,07	5,96	1718	378
301,0	5,27	2,65	979	166	0,92	5,30	1839	406	0,45	5,86	1259	200
335,5	5,50	1,14	191	82	1,85	3,64	1200	505	1,48	4,21	703	302
339,8	5,10	1,34	226	74	0,15	4,84	1654	518	0,01	4,92	833	273
344,0	5,11	1,41	235	38	0,48	5,25	1824	480	0,04	5,20	868	142
347,5	5,12	1,44	285	68	0,33	4,96	1867	528	0,09	5,30	1050	252
351,5	5,12	1,42	297	69	0,28	5,18	2003	474	0,07	5,24	1096	255
353,8	5,11	1,44	314	75	0,30	5,11	2115	753	0,05	5,29	1157	276
357,5	5,16	2,94	807	216	0,44	6,34	2417	757	0,16	6,74	1558	364
359,5	5,13	2,83	789	192	0,29	6,27	2553	943	0,04	6,34	1490	278
368,0	5,15	2,70	881	201	0,34	5,96	2792	694	0,13	5,85	1831	309
370,5	5,14	2,91	894	227	0,34	6,65	2897	950	0,09	6,64	1877	406
373,5	5,17	2,95	986	224	0,51	6,49	3084	542	0,19	6,77	2216	394

Tabelle 45 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
375,0	5,17	2,78	1425	270	0,43	6,46	3131	976	0,12	6,44	2291	563
378,3	5,14	2,76	1437	238	0,32	6,05	3273	940	0,03	6,34	2334	444
380,5	5,14	2,79	1425	226	0,21	6,13	3229	1021	0,00	6,48	2290	402
383,5	5,34	2,87	1853	272	0,95	6,57	3829	1031	0,59	6,55	3052	397
387,5	5,20	2,86	1868	275	0,25	6,09	3652	842	0,07	6,55	2787	476
389,5	5,22	2,82	1953	308	0,53	5,89	3833	1370	0,22	6,43	3115	476
391,0	5,28	2,91	2002	334	0,72	6,05	4118	1358	0,42	6,74	3295	574
392,0	5,26	2,91	2061	286	0,59	6,41	4047	1336	0,32	6,73	3273	485
395,0	5,19	2,83	2101	324	0,31	6,19	4022	1036	0,10	6,62	3221	582
398,0	5,16	2,76	2153	344	0,34	6,17	4219	1519	0,09	6,47	3353	649
399,5	5,16	2,78	2184	396	0,33	6,13	4262	1286	0,07	6,53	3466	840
401,5	5,15	2,78	2265	494	0,38	6,19	4323	1570	0,09	6,37	3609	1005
405,0	5,21	2,88	2383	563	0,65	6,21	4337	1470	0,27	6,63	3731	937
407,0	5,20	2,87	2409	653	0,61	6,30	4492	1922	0,25	6,58	3830	1202
409,6	5,20	2,70	2493	708	0,53	6,40	4498	1926	0,17	5,84	3854	1360
412,0	5,14	2,66	2438	723	0,27	5,66	4230	1874	0,02	6,04	3601	1387
413,5	5,15	2,67	2497	747	0,36	5,71	4355	2236	0,07	6,09	3819	1477
416,5	5,13	2,68	2553	985	0,39	5,78	4371	2351	0,06	6,17	3911	1804

Beispiel 20

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in zwei in Reihe angeordneten Rührbehälterreaktoren mir Katalysatorrückführung und Kristallisatorrückführung

[0402] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches zwei Rührbehälterreaktoren in Reihe umfasst, unter Verwendung einer heterogenen teilchenförmigen Katalysatoraufschlämmung. Das Reaktorsystem war dem in Fig. 31 dargestellten ähnlich. Die zwei Rührbehälterreaktoren (R1 und R2) entsprachen den im vorstehenden Beispiel 19 beschriebenen. Der aus dem Reaktionsmischungsauslass von R2 abgezogene Katalysator wurde kontinuierlich unter Verwendung eines Rückspülfiltersystems filtriert, welches parallele Filterkörper umfasste, und der abgetrennte Katalysator zu R1 zurückgeführt. Das kristalline N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt wurde aus dem Filtrat in einen Kristallisator (30 L) gewonnen und die Mutterlauge aus dem Kristallisator zu R1 zurückgeführt. Zusätzlich wurde ein Teil der Mutterlauge aus dem Kristallisator dem Ausfluss aus R2 zugesetzt, um einen verdünnten Ausflusstrom (75–100 ml/min) zu bilden und die Glyphosatkonzentration im R2-Abfluss bei der Einführung in den Rückspülfilter zu verringern, um mögliche Kristallisationsprobleme zu reduzieren. Das Reaktionssystem umfasste weiterhin einen Katalysatorpufferbehälter (500 ml Hastelloy C Autoklav mit aufwärts pumpendem Flügelrührer), welcher den abgetrennten Katalysator vor seine Wiedereinführung in R1 sammelte. Der Katalysatorpufferbehälter wurde ohne Füllstandkontrolle betrieben und die Katalysatoraufschlämmung am oberen Ende abfließen lassen.

[0403] Der heterogene teilchenförmige Katalysator wurde nach einem Verfahren hergestellt, ähnlich dem vorstehend in Beispiel 1 beschriebenen, und umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%) auf einem teilchenförmigen Kohlenstoff träger. Bei diesem Beispiel wurde der teilchenförmige heterogene Katalysator mit dem Ausfluss aus R1 über R1 nach R2 transportiert, einschließlich einer geringen eingeschlossenen Gasmenge. Der mit dem Reaktorausfluss aus R2 ausgetragene Katalysator wurde im Rückspülfilter abgetrennt und zum Katalysatorpufferbehälter weitergeleitet und zu R1 zurückgeführt. Der Rückspülkatalysatorfilter wirkte auch als Flüssigkeits/Gas-Trennvorrichtung für den Ausfluss aus R2. Das Filtrat aus dem Rückspülkatalysatorfilter wurde zur Gewinnung von kristallinem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt zu einem Kristallisator weitergeleitet. Die aus dem Kristallisator resultierende Mutterlauge wurde zum Zurückspülen der Katalysatorfilterkörper, als Verdünnungsmittel für den Ausfluss R2, welcher den Katalysatorfilterkörper durchströmt und zur Rückführung des abgetrennten Katalysator R1 verwendet.

[0404] Die Betriebsbedingungen für R1 und R2 sind in Tabelle 46 zusammengefasst. R1 und R2 wurden anfänglich wie in Tabelle 46 angegeben, beschickt und Sauerstoff im Gleichstrom mit der NPMIDA-Einspeisung eingeleitet. Die NPMIDA-Einspeisung umfasste eine wässrige Einspeisematerialaufschlämmung, welche etwa 20% bis etwa 20,5% NPMIDA sowie Muterlauge aus dem Rückfluss des Katalysatorfilters enthielt, was eine wirksame vereinigte Einspeisung in R1 ergab. Die wirksame vereinigte Einspeisung wurde anfänglich mit 7 Gew.-% eingeführt und später auf 7,7 Gew.-% erhöht. Während des gesamten Laufs wurde Wismutoxid zugegeben, um die Geschwindigkeit des Ameisensäureabbaus zu erhöhen. Wismutoxid wurde zur NPMIDA-Einspeiseaufschlämmung (3–12 mg pro 20 kg NPMIDA-Aufschlämmung) kontinuierlich zugegeben. Die der Einspeiseaufschlämmung zugesetzte Häufigkeit und Menge Wismutoxid ist in Tabelle 47 aufgeführt. Die wässrige Einspeiseaufschlämmung in R1 (einschließend die Komponenten aus der mit dem Katalysator zurückgeführten Kristallisatormutterlauge), der Reaktorsauslauf aus R1 und der Reaktorauslauf aus R2 wurden mittels HPLC analysiert. Die HPLC-Analysenwerte sind in Tabelle 48 wiedergegeben.

Tabelle 46

Betriebsbedingungen für Beispiel 20

Reaktoranfangscharge	R1	R2
Katalysator:	1,6 Gew.-%	1,6 Gew.-%
Wasser:	2700 ml	2400 ml
Betriebsbedingungen		
Katalysatorkonzentration[1]:	1,6-2,2 Gew.-%	1,6-2,2 Gew.-%
Rührwerk Upm:	1000	1000
Gesamtflüssigkeitsströmung in R1:	147,4 g/min	147,4 g/min
Druck:	690 kPa (100 psig)	690 kPa (100psig)
Sauerstoff:	1200-2700 sccm	350-1200 sccm
Temperatur:	105°C-110°C	105°C-110°C
Reaktionsmasse:	2950 g	2950 g
Rührertyp:	radial 5 cm (2")[2]	radial 5 cm (2")[2]
Strömungsrate der NPMIDA Aufschlämmung:	50 g/min	nicht bestimmt
RML-Strömungsrate[3]:	97,4 ml/min	nicht bestimmt

1. Die Katalysatorscharge betrug anfänglich 0,8 Gew.-%. Während des Laufs wurde die Katalysatorbeladung nach 69 h auf 1,0 Gew.-%, nach 119 h auf 1,2 Gew.-% und nach 143 h auf 1,4 Gew.-% gesteigert.
2. Es wurde ein stromabwärts fördernder Flügelrührer auf der Rührwelle etwa in der Mitte der Flüssigkeitssäule installiert.
3. Die Kristallisatormutterlauge (RML) wurde dazu verwendet, den Katalysatorfilter zurückzuspülen und den abfiltrierten Katalysator mit RML zu R1 zurückzufördern

Tabelle 47

Häufigkeit und Menge der Wismutoxidzugabe zur NPMIDA-Einspeiseaufschlämmung

Abgelaufene Zeit (h)	Wismutoxidzugabe (zu 20 kg NPMIDA-Einspeiseaufschlämmung)
9,8	3 mg
20,5	6 mg
34,3	9 mg
44,0	18 mg
89,4	12 mg
98,0	3 mg
204,9	6 mg
225,1	3 mg
274,3	12 mg

Tabelle 48

Analytische Ergebnisse für Beispiel 20

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
2,2	8,03	1,84	185	1338	3,50	4,47	682	3378	3,03	4,54	456	3303
5,5	6,85	1,71	53	515	1,00	6,14	712	3816	0,20	6,88	215	2073
8,5	6,86	2,55	71	742	1,10	6,33	743	3742	0,22	6,84	230	2564
11,5	6,85	2,85	97	1044	1,01	7,05	842	4090	0,17	7,56	247	2609
14,5	6,84	2,28	95	1079	0,64	6,89	817	3927	0,12	7,48	216	2398
17,5	7,01	2,67	146	1441	1,44	6,38	849	4142	0,74	7,06	399	3494
20,5	7,12	2,72	188	1746	1,60	6,22	837	4323	0,70	6,86	388	3458
23,5	7,13	2,87	213	2115	1,30	6,82	892	4732	0,49	7,43	385	3674
26,5	7,01	3,00	201	1854	1,06	7,39	904	4871	0,13	7,67	298	2414
28,0	6,99	2,93	193	1827	1,04	6,79	951	4147	0,06	7,38	267	2303
30,0	7,00	2,96	204	1941	1,01	6,88	973	4621	0,10	7,50	311	2779
31,0	6,92	2,80	215	1888	1,31	6,81	1022	6357	0,18	7,57	385	3050
33,0	6,89	2,76	217	1721	1,09	6,45	975	4210	0,13	7,36	345	2629
35,0	6,87	2,75	226	1888	0,99	6,78	1198	4748	0,06	7,50	392	2761
36,5	6,87	2,66	270	1885	0,94	6,67	1422	4872	0,05	7,10	576	2747
37,5	6,87	2,78	299	2138	0,88	6,92	1617	5403	0,05	7,62	694	3804
40,0	7,73	2,72	423	2844	1,35	6,84	1867	6272	0,21	6,99	727	5318
43,0	7,75	2,87	419	3330	1,45	6,78	1871	6615	0,20	7,57	696	5672
44,8	7,75	2,86	726	3316	1,28	6,69	2207	6247	0,19	7,50	1262	5180
46,3	7,77	2,79	761	3106	1,72	6,99	2216	6140	0,29	7,20	1405	4303
48,0	7,79	2,89	768	3357	1,44	7,00	2309	6196	0,35	7,64	1437	5353
51,0	7,84	3,69	1033	4607	1,22	7,16	2348	5807	0,16	7,92	1379	4709

Tabelle 48 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
53,0	7,83	3,64	1002	4423	1,29	6,66	2323	5481	0,09	7,70	1249	3940
54,8	7,94	3,46	1066	4513	1,94	8,07	2234	5273	0,57	7,24	1497	3870
56,0	7,90	3,00	933	3216	2,04	6,92	2304	5384	0,57	7,84	1557	4666
57,0	7,85	2,89	915	2927	1,60	7,19	2307	5030	0,36	7,34	1473	3327
58,5	7,86	3,14	941	3065	1,81	7,14	2357	5248	0,34	8,04	1470	4184
60,5	7,85	3,40	940	3010	1,35	7,30	2399	4871	0,30	9,24	1468	3927
62,5	7,81	3,05	923	2729	1,34	7,34	2448	4730	0,16	8,00	1349	3329
64,0	7,82	3,02	934	2564	1,69	8,50	2420	4719	0,20	7,87	1401	2564
65,5	7,87	3,22	986	2829	1,63	7,69	2364	4381	0,42	8,80	1642	3791
67,0	7,78	2,75	866	2291	0,51	6,94	2377	3248	0,02	6,64	1085	1293
68,0	7,79	2,96	910	2616	0,99	7,33	2498	3884	0,09	7,58	1289	2801
69,0	7,81	3,00	920	2476	1,16	6,93	2543	3938	0,15	7,78	1334	2151
71,0	7,74	3,10	890	1969	1,18	7,18	2528	3862	0,12	8,12	1415	2796
73,3	7,75	3,14	906	1988	1,46	7,73	2547	4093	0,18	8,31	1493	2881
75,5	7,75	3,14	953	1960	1,53	7,15	2398	3595	0,17	8,29	1534	2773
77,8	7,73	3,12	933	1994	1,21	7,28	2424	3353	0,08	8,23	1441	2932
79,5	7,71	3,17	940	1725	1,29	7,16	2448	3237	0,07	7,96	1436	2264
81,0	7,72	3,01	937	1558	1,41	7,95	2438	2738	0,10	7,23	1421	1490
82,5	7,73	3,17	997	1709	1,46	7,07	2445	3090	0,13	8,12	1590	2294
84,0	7,73	3,07	1003	1546	1,49	7,89	2459	2579	0,15	7,67	1616	1536
86,8	7,73	3,11	1010	1509	1,57	8,16	2497	2442	0,11	7,84	1648	1364
88,5	7,72	3,27	1092	1500	1,46	7,44	2608	2896	0,09	8,57	1739	2048
90,0	7,75	3,48	1109	1518	2,04	7,73	2696	2969	0,21	9,50	1818	2129
91,5	7,75	3,08	1159	1529	1,91	7,44	2671	2935	0,20	7,86	1907	2219

Tabelle 48 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
93,0	7,74	3,23	1152	1340	1,74	8,07	2971	2964	0,14	8,54	1874	1342
94,5	7,73	3,71	1192	1425	1,56	7,77	3039	2883	0,10	9,01	1893	1899
98,5	7,66	1,67	264	233	1,28	6,26	2256	1985	0,05	7,73	1227	1082
100,0	7,65	1,54	160	166	1,02	6,42	1807	1496	0,02	7,16	742	769
101,5	7,65	1,54	146	153	0,97	6,58	1718	1927	0,01	7,13	678	709
104,5	7,65	1,45	122	151	0,71	6,01	1591	1739	0,02	6,73	566	699
107,5	7,68	1,42	118	175	1,10	5,71	1439	1698	0,14	6,59	549	811
111,5	7,75	1,54	130	196	1,39	6,20	1429	1854	0,46	7,15	603	909
113,0	7,75	2,70	190	164	1,23	5,67	1337	1717	0,08	6,71	520	479
114,2	7,84	3,10	237	310	1,98	7,39	1605	2358	0,48	8,55	740	1156
115,5	7,75	3,23	305	349	1,15	7,32	1662	2044	0,07	8,32	694	833
118,5	7,77	3,25	288	243	1,50	7,49	1701	1973	0,21	8,99	750	647
121,5	7,79	3,48	555	756	1,56	7,82	2111	2604	0,28	8,81	1093	1395
124,5	7,73	3,09	507	677	1,46	8,01	2239	2757	0,16	9,04	1122	1404
127,5	7,82	3,61	719	1064	1,57	7,64	2283	2755	0,49	8,99	1249	1530
133,5	7,71	3,22	835	1021	1,53	7,75	2507	2738	0,11	8,55	1400	1583
136,5	7,70	3,40	906	1090	1,29	7,78	2634	2961	0,09	8,72	1494	1626
139,5	7,77	3,55	1124	1181	1,48	6,26	2718	1929	0,36	8,74	2267	2129
142,5	7,88	3,50	1045	1064	1,68	7,72	2733	2985	0,54	8,75	1690	1569
145,5	7,77	3,60	1055	1194	1,53	8,07	2836	2997	0,07	9,05	1655	1557
149,0	7,72	3,52	1100	1359	1,32	7,62	2949	2913	0,06	8,81	1773	1666
152,0	7,71	3,34	1138	1302	1,25	7,62	3032	2408	0,11	8,79	1811	1602
155,0	7,72	3,62	1165	1354	1,79	8,32	2989	3128	0,19	9,16	1864	1584
158,5	7,71	3,98	1195	1164	1,35	8,02	3162	2902	0,10	8,92	1933	1641

Tabelle 48 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
161,5	7,70	3,47	1276	1193	1,34	7,75	3174	3005	0,12	8,89	2071	1691
164,5	7,73	3,13	1324	1059	1,40	7,82	3264	2969	0,13	7,42	2135	1263
167,5	7,71	3,38	1311	918	1,47	7,99	3378	3102	0,12	8,61	2089	1528
172,0	7,74	2,93	1427	1173	1,44	7,50	3428	2731	0,14	8,31	2223	1511
175,0	7,72	3,07	1480	1050	1,48	7,51	3555	2653	0,10	8,57	2314	1479
178,0	7,69	2,91	1474	1159	1,39	6,89	3347	2254	0,09	8,48	2319	1506
181,0	7,69	2,91	1505	1044	1,42	7,79	3573	2669	0,10	8,43	2322	1452
184,0	7,70	3,01	1525	1058	1,39	7,41	3572	2670	0,11	8,81	2268	1499
186,5	7,78	2,81	1802	2335	2,69	6,32	3714	6849	0,51	7,87	3550	7428
188,3	8,02	2,47	1418	3234	4,05	6,45	3407	8082	1,24	7,99	3294	8694
203,5	7,76	2,59	1303	2043	1,76	6,65	3365	4733	0,15	7,53	2552	3664
205,8	7,79	2,74	1397	2401	2,04	7,25	3564	5706	0,29	8,20	2988	5327
209,5	7,66	1,53	544	523	0,91	6,13	3720	4459	0,04	7,09	2525	2427
212,0	7,72	2,60	1454	1788	1,51	6,92	3834	4230	0,11	7,55	2802	2741
213,5	7,74	2,61	1439	1954	2,24	7,04	3462	4683	0,19	7,59	2732	3513
215,0	7,75	2,72	1819	2043	1,85	7,01	4071	4994	0,22	7,03	3126	3839
216,5	7,76	2,86	1769	2046	1,93	7,02	3577	4998	0,25	7,70	2892	3852
218,0	7,74	2,75	1959	2623	1,50	6,88	4035	5101	0,13	8,13	3122	3909
221,0	7,73	2,77	2080	2861	1,68	6,91	4039	5394	0,15	7,94	3284	4107
225,0	7,72	2,96	1808	2461	1,59	6,99	3427	5187	0,14	7,43	2706	3819
228,5	7,65	1,44	535	407	0,76	6,99	3674	2202	0,03	6,71	2484	1888
232,0	7,68	2,54	1208	524	1,12	7,01	2708	2686	0,13	7,24	1619	1724
236,5	7,70	2,98	2767	1236	1,20	7,53	2934	3346	0,11	8,46	1820	2154
238,5	7,71	2,95	2962	1256	1,51	7,51	3748	3631	0,17	8,31	2728	2246

Tabelle 48 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
242,0	7,73	2,93	1404	1146	1,48	7,14	3231	3767	0,17	7,55	2192	2064
245,5	7,74	3,00	1778	1657	1,44	7,19	3758	3684	0,13	8,22	2782	2247
248,0	7,72	3,00	1831	1739	1,47	7,24	3781	3763	0,14	8,39	2867	2397
250,0	7,72	2,96	1834	1733	1,57	8,02	3875	3928	0,15	8,20	2882	2372
252,3	7,69	3,08	1995	1421	1,47	7,53	4141	4229	0,13	8,50	3190	2405
255,0	7,70	3,17	2045	1699	1,60	7,64	4102	3635	0,15	8,74	3076	2601
258,0	7,72	2,92	1919	1898	1,57	7,39	3914	4148	0,14	8,08	2778	2428
261,0	7,72	2,98	1909	2016	1,54	7,24	3935	4109	0,13	8,09	2747	2603
262,5	7,73	2,97	1853	2044	1,76	7,30	3296	4404	0,15	8,06	2490	2731
264,0	7,73	2,92	1905	2125	1,83	7,41	3858	4367	0,16	8,22	2720	2828
270,0	7,73	2,93	1978	2269	1,86	7,15	3840	4415	0,15	8,30	3062	3498
273,0	7,71	3,01	1646	1713	1,81	6,97	3081	4619	0,13	7,97	2492	3091
276,0	7,72	2,95	1637	1751	1,87	6,95	3062	4531	0,16	7,99	2471	3038
279,0	7,72	2,94	1646	2020	1,95	6,90	3049	4576	0,14	7,99	2514	2600
282,0	7,74	2,99	1973	1741	1,67	7,02	3093	3462	0,16	8,05	2450	2548
285,0	7,69	2,96	1807	1438	1,53	7,23	3444	3660	0,08	8,11	2547	2352
288,0	7,70	2,98	1781	1464	1,46	7,13	3498	3683	0,10	7,97	2654	2359
291,0	7,69	2,92	1809	1371	1,55	7,10	3520	3793	0,11	8,03	2756	2450
294,0	7,69	2,89	1823	1357	1,52	7,13	3666	3750	0,10	7,96	2790	2399
297,0	7,70	2,88	1836	1377	1,82	6,98	3632	3747	0,14	7,92	2849	2492
300,0	7,69	2,89	1828	1358	1,71	6,85	3525	3640	0,11	7,95	2815	2406
303,0	7,71	2,86	1889	1468	1,93	6,87	3617	3802	0,14	7,78	2868	2505
306,0	7,71	2,85	1875	1453	1,72	6,65	3538	3657	0,11	7,71	2803	2435
309,0	7,68	2,80	1874	1356	1,60	6,70	3573	3731	0,09	7,72	2904	2512

Tabelle 48 (Fortsetzung)

Abgelaufene Zeit (h)	Effektive R1 Einspeisungskombination				R1 Austritt				R2 Austritt			
	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)	NPMIDA (Gew.-%)	Gly (Gew.-%)	HCHO (ppm)	HCOOH (ppm)
312,0	7,70	2,80	2117	2129	1,96	6,83	3902	3753	0,13	8,04	3223	2603
315,0	7,70	2,89	2106	1744	1,85	6,94	3946	3545	0,10	8,96	3459	2368
318,0	7,72	2,85	2115	2025	2,21	6,89	3933	3772	0,16	8,23	3299	2731
321,0	7,72	2,84	2150	2177	2,24	6,73	3864	3918	0,16	8,20	3313	2989
324,0	7,73	2,82	2173	2207	2,21	6,69	3857	3817	0,15	8,27	3321	2920
327,0	7,73	2,94	2187	2244	2,27	6,69	3805	4088	0,17	8,19	3317	3221
330,0	7,74	2,95	2382	1790	2,46	6,76	4069	4402	0,23	8,14	3536	3297
333,0	7,78	3,05	2777	1942	2,52	6,67	4864	4586	0,21	8,48	4232	3341
337,0	7,75	3,07	2848	1987	2,19	7,20	5059	4908	0,15	8,35	4237	3434
339,5	7,75	2,97	2798	2025	2,35	6,66	4770	4719	0,20	8,06	4152	3552
342,5	7,75	3,07	2782	2105	2,39	6,98	4905	4929	0,18	8,36	4240	3636
344,0	7,75	3,07	2776	2564	2,37	6,90	4860	5242	0,17	8,43	4198	3899
346,0	7,71	2,97	2462	2316	1,56	7,34	4418	4337	0,08	8,16	3386	2732
348,0	7,72	3,01	2506	2515	1,98	7,00	4454	5019	0,12	8,34	3593	3655
350,3	7,71	2,97	2386	2328	1,90	7,19	4624	4795	0,11	8,17	3614	3321
352,3	7,71	3,00	2441	2387	1,95	6,96	4594	4764	0,13	8,27	3869	3596
354,3	7,70	3,05	2531	1888	2,13	7,03	4941	4936	0,14	8,27	3839	3312
356,3	7,68	2,97	2289	1874	1,39	7,62	4250	4101	0,06	8,53	3191	2754
358,3	7,67	3,04	2021	1415	1,05	8,15	4080	3814	0,03	8,49	2685	2026
365,0	7,68	3,48	1358	998	1,13	8,47	3195	3102	0,02	7,95	1949	1597
367,0	7,65	3,91	1266	1063	1,13	8,33	2825	3149	0,02	8,94	1612	1647
368,0	7,65	3,87	1217	1101	1,24	8,31	2475	3257	0,02	9,08	1737	1898

Beispiel 21

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in einem Festbettreaktor unter Verwendung eines Pt/Fe/C-Katalysators

[0405] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe/C-Katalysators in einem Festbettreaktor. Der Versuch war darauf ausgelegt, einen kleinen anfänglichen Abschnitt eines Festbettreaktors bei gasförmiger und flüssiger Einspeisung im Gleichstrom zu simulieren.

[0406] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Reaktorsystem, welches einen vertikalen Rohrreaktors aus Edelstahl (1,56 cm ID; 60,5 cm Länge; 116 ml Volumen) umfasste. Die gasförmige und flüssige Einsspeisung trat oben in den Rohrreaktor ein und strömte durch den Reaktor nach unten. Der Reaktor enthielt einen Pt/Fe/C-Katalysator (42,38), welcher Platin (2 Gew.-%) und Eisen (0,2 Gew.-%) auf einem extrudierten Kohlenstoffträger mit 1,2 mm Durchmesser umfasste, dessen Länge von etwa 1 mm bis etwa 9 mm reichte. Der Reaktor wurde mit warmem Wasser auf etwa 90°C erwärmt und mit Stickstoff ein Druck von etwa 1034 kPa (150 psig) aufgebracht. Nachdem der Reaktor eine Temperatur von 90°C erreicht hatte, wurde der Wasser- und Stickstoffstrom abgestellt und mit der Flüssigkeits- und Sauerstoffeinspeisung begonnen.

[0407] Die flüssige Einspeisung (50 ml/min) umfasste eine wässrige Einspeisematerialaufschlämmung, welche NPMIDA (1,92 Gew.-%), Glyphosat (1,89 Gew.-%), Ameisensäure (0,26 Gew.-%) und Formaldehyd (0,15 Gew.-%) enthielt. Der Sauerstoff (200 sccm) wurde oben in den Reaktor unter Aufrechterhaltung eines Überdrucks von 1034 kPa (150 psig) eingespeist. Nach 10 Tagen Dauerbetrieb zeigte die Analyse des Reaktorprodukts 0,15% Formaldehyd, 0,26% Ameisensäure und 2,53% Glyphosat.

Beispiel 22

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in einem Festbettreaktor unter Verwendung eines Pt/Fe/C-Katalysators

[0408] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA zu Glyphosat in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe/C-Katalysators in einem Festbettreaktor bei stromaufwärts gerichtetem Gleichstrom der gasförmigen und flüssigen Reaktanten.

[0409] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem, das einen, wie in Beispiel 21 beschriebenen, vertikalen Rohrreaktors aus Edelstahl umfasste, außer dass die Reaktanten die Reaktionszone nach oben durchströmten. Der Reaktor enthielt einen Pt/Fe/C-Katalysator (42,3 g), welcher Platin (2 Gew.-%) und Eisen (0,2 Gew.-%) auf einem extrudierten Kohlenstoffträger mit 1,2 mm Durchmesser umfasste, dessen Länge von etwa 1 mm bis etwa 9 mm reichte. Der Reaktor wurde mit warmem Wasser auf etwa 90°C erwärmt und mit Stickstoff ein Druck von etwa 1034 kPa (150 psig) aufgebracht Nachdem der Reaktor eine Temperatur von 90°C erreicht hatte, wurde der Wasser- und Stickstoffstrom abgestellt und mit der Flüssigkeits- und Sauerstoffeinspeisung begonnen.

[0410] Die flüssige Einspeisung (50 ml/min) umfasste eine wässrige Einspeisematerialaufschlämmung, welche NPMIDA (1,80 Gew.-%), Glyphosat (2,19 Gew.-%), Ameisensäure (0,26 Gew.-%) und Formaldehyd (0,14 Gew.-%) enthielt, die am Boden des Reaktors bei 90°C eingespeist wurde. Der Sauerstoff (200 sccm) wurde unter Aufrechterhaltung eines Überdrucks von 1034 kPa (150 psig) am Boden in den Reaktor eingespeist. Nach 19 h kontinuierlichem Betrieb zeigte die Analyse des Reaktorprodukts 0,13% Formaldehyd, 0,16% Ameisensäure und 2,42% Glyphosat.

Beispiel 23

Kontinuierliche Oxidation von NPMIDA-Kaliumsalz zu Glyphosat-Kaliumsalz in einem Festbettreaktor unter Verwendung eines Pt/Fe/C-Katalysators bei stromaufwärts berichtetem Gleichstrom der gasförmigen und flüssigen Reaktanten.

[0411] Dieses Beispiel veranschaulicht die kontinuierliche Oxidation von NPMIDA-Kaliumsalz zu Glyphosat-Kaliumsalz in Anwesenheit eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe/C-Katalysators in einem Festbettreaktor bei stromaufwärts gerichtetem Gleichstrom der gasförmigen und flüssigen Reaktanten.

[0412] Der Versuch erfolgte in einem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem, das einen, wie in Beispiel 21 beschriebenen, vertikalen Rohrreaktors aus Edelstahl umfasste, außer dass die Reaktanten die Reaktionszone nach oben durchströmten. Der Reaktor enthielt einen Pt/Fe/C-Katalysator (42,38), welcher Platin (2 Gew.-%) und Eisen (0,2 Gew.-%) auf einem extrudierten Kohlenstoffträger mit 1,2 mm Durchmesser umfasste, dessen Länge von etwa 1 mm bis etwa 9 mm reichte. Der Reaktor wurde mit warmem Wasser auf etwa 90°C erwärmt und mit Stickstoff ein Überdruck von etwa 1034 kPa (150 psig) aufgebracht. Nach Erreichen von 90°C wurde der Wasser- und Stickstoffstrom abgestellt und mit der Flüssigkeits- und Sauerstoffeinspeisung begonnen.

[0413] Die flüssige Einspeisung (50 ml/min) umfasste eine wässrige Einspeisematerialaufschlämmung, welche NPMIDA als Kaliumsalz (22,9 Gew.-%), Glyphosat (0,09 Gew.-%), Ameisensäure (0,20 Gew.-%) und Formaldehyd (0,14 Gew.-%) enthielt, die am Boden des Reaktors bei 90˚C eingespeist wurde. Der Sauerstoff (500 sccm) wurde am Boden in den Reaktor unter Aufrechterhaltung eines Drucks von 1034 kPa (150 psig) eingespeist. Die Analyse des Reaktorprodukts lieferte 0,35% Formaldehyd, 0,20% Ameisensäure und 1,56% Glyphosat-Kaliumsalz.

Beispiel 24

Vergleich des Pt/Fe-Katalysators mit eine Mischung aus Pt/Fe- und Pt/Fe/Te-Katalysatoren

[0414] Dieses Beispiel vergleicht die Umwandlung von NPMIDA zu Glyphosat in einem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem unter Verwendung eines heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe-Katalysators mit der Umwandlung von NPMIDA zu Glyphosat in einem kontinuierlichen Oxidationsreaktorsystem unter Verwendung einer Kombination von heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe- und Pt/Fe/Te-Katalysatoren.

[0415] Die Reaktionen erfolgten in einem kontinuierlichen Reaktorsystem unter Verwendung eines 2 l Hastelloy C Autoklav (Autoclave Enigneers Inc., Pittsburgh, PA). Der Reaktor war mit einem Rührwerk mit einer Turbine mit 6 Laufschaufeln von 3,18 cm (1,25") Durchmesser ausgerüstet, das mit 1600 Upm betrieben wurde. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde mithilfe eines Drexelbrook Univesal III™Smart Level™ mit einem Teflon-beschichteten Fühler überwacht. Es wurde eine Innenkühlschlange verwendet, um die Temperatur innerhalb des Reaktors während des Reaktionsverlaufs zu regeln.

[0416] Beim ersten Versuch wurde der Reaktor mit einem heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe-Katalysator (2,18 g) und einer wässrigen Einspeisematerialaufschlämmung (1448 g) beschickt. Der Katalysator umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%). Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung umfasste NPMIDA (3,5 Gew.-%), Glyphosat (1,5 Gew.-%), Formaldehyd (1200 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (2500 ppm des Gewichts). Die Einspeisaufschlämmung enthielt auch NaCl (580 ppm des Gewichts), um die NaCl-Verunreinigung zu simulieren. Der Reaktor wurde mit Stickstoff unter einen Druck von 690 kPa (100 psi) gesetzt und auf 100˚C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurde ohne irgendeine Flüssigkeitsströmung ein kontinuierlicher Strom gasförmigen Sauerstoffs in den Reaktor eingespeist. Nach 9 min wurde mit der kontinuierlichen Einspeisung der Aufschlämmung mit einer Rate von 70,4 g/min begonnen und die Sauerstoffdurchfluss fortgesetzt, wie nachstehend in Tabelle 49 beschrieben. Aus dem Reaktor wurde kontinuierlich ein flüssiger, das Glyphosatprodukt enthaltender, Produktstrom abgezogen und mittels HPLC analysiert. Die Oxidationsergebnisse sind in Tabelle 49 ebenfalls wiedergegeben.

[0417] Beim zweiten Versuch wurde der Reaktor mit einem heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe-Katalysator (1,09 g), einem heterogenen teilchenförmigen Pt/Fe/Te-Katalysator (1,09 g) und einer wässrigen Einspeisematerialaufschlämmung (1455 g) beschickt. Der Pt/Fe-Katalysator umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%), und der Pt/Fe/Te-Katalysator umfasste Platin (5 Gew.-%) und Eisen (0,5 Gew.-%), sowie Tellur (0,2 Gew.-%). Die wässrige Einspeisematerialaufschlämmung umfasste NPMIDA (3,5 Gew.-%), Glyphosat (1,5 Gew.-%), Formaldehyd (1200 ppm des Gewichts) und Ameisensäure (2500 ppm des Gewichts). Die Einspeisaufschlämmung enthielt auch NaCl (580 ppm des Gewichts), um die Verunreinigung mit NaCl zu simulieren.

[0418] Der Reaktor wurde mit Stickstoff unter einen Druck von 690 kPa (100 psi) gesetzt und auf 100°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurde ohne irgendeine Flüssigkeitsströmung ein kontinuierlicher Strom gasförmigen Sauerstoffs in den Reaktor eingespeist. Nach 19 min wurde mit der kontinuierlichen Einspeisung der Aufschlämmung mit einer Rate von 70,4 g/min begonnen und die Sauerstoffdurchfluss fortgesetzt, wie nachstehend in Tabelle 50 beschrieben. Aus dem Reaktor wurde kontinuierlich ein flüssiger, das Glyphosatprodukt enthaltender, Produktstrom abgezogen und mittels HPLC analysiert. Die Oxidationsergebnisse sind in

Tabelle 50 ebenfalls wiedergegeben.

Tabelle 49

Oxidationsergebnisse für den Pt/Fe-Katalysator (Versuch 1)

Abgelaufene Zeit (min)	O_2-Fluss (sccm)	Einspeisung NPMIDA (Gew.-%)	Austritt NPMIDA (Gew.-%)	Einspeisung Glyphosat (Gew.-%)	Austritt Glyphosat (Gew.-%)	Einspeisung CH_2O (ppm)	Austritt CH_2O (ppm)	Einspeisung HCOOH (ppm)	Austritt HCOOH (ppm)
77,0	300,0	3,49	0,82	1,51	3,47	1098,9	2083,9	2118,7	4385,0
147,0	300,0	3,49	0,52	1,51	3,23	1098,9	1674,8	2118,7	4653,9
205,0	300,0	3,49	0,80	1,51	3,49	1098,9	2195,2	2118,7	4206,5
280,0	300,0	3,49	0,84	1,51	3,48	1098,9	2215,4	2118,7	4167,7
1212,0	300,0	3,49	1,07	1,51	3,40	1098,9	2344,2	2118,7	3991,1
1378,0	300,0	3,49	1,18	1,51	3,40	1098,9	2361,3	2118,7	3973,1
1447,0	300,0	3,49	1,17	1,51	3,38	1098,9	2347,3	2118,7	4008,4
1618,0	300,0	3,49	1,26	1,51	3,35	1098,9	2323,1	2118,7	3985,8
1795,0	300,0	3,49	1,35	1,51	3,31	1098,9	2356,2	2118,7	3896,4
2683,0	300,0	3,49	1,39	1,51	3,27	1098,9	2316,2	2118,7	3861,0
2789,0	300,0	3,49	1,45	1,51	3,30	1098,9	2353,9	2118,7	3871,0
2885,0	300,0	3,49	1,53	1,51	3,25	1098,9	2310,5	2118,7	3796,1
3071,0	450,0	3,49	0,98	1,51	3,43	1098,9	2520,4	2118,7	3935,2
3180,0	700,0	3,49	0,88	1,51	3,55	1098,9	2653,0	2118,7	4086,1

Tabelle 50

Oxidationsergebnisse für den Pt/Fe- und Pt/Fe/Te-Katalysatoren (Versuch 2)

Abgelaufene Zeit (min)	O_2-Fluss (sccm)	Einspeisung NPMIDA (Gew.-%)	Austritt NPMIDA (Gew.-%)	Einspeisung Glyphosat (Gew.-%)	Austritt Glyphosat (Gew.-%)	Einspeisung CH_2O (ppm)	Austritt CH_2O (ppm)	Einspeisung HCOOH (ppm)	Austritt HCOOH (ppm)
48,0	315,0	3,25	0,82	1,60	3,18	1222,1	940,17	2299,6	3757,3
156,0	330,0	3,25	0,75	1,60	3,15	1222,1	1087,2	2299,6	3975,6
210,0	365,0	3,25	0,57	1,60	3,27	1222,1	1200,9	2299,6	4114,4
281,0	410,0	3,25	0,46	1,60	3,39	1222,1	1306,9	2299,6	4182,9
339,0	410,0	3,25	0,67	1,60	3,35	1222,1	1306,5	2299,6	4191,2
626,0	400,0	3,25	0,92	1,60	3,30	1222,1	1385,2	2299,6	4081,0
1295,0	425,0	3,25	1,10	1,60	3,15	1222,1	1289,0	2299,6	3910,2
1424,0	450,0	3,25	1,16	1,60	3,14	1222,1	1341,6	2299,6	3951,3
1548,0	450,0	3,25	1,13	1,60	3,07	1222,1	1292,0	2299,6	3948,4
1648,0	450,0	3,25	1,16	1,60	3,17	1222,1	1264,6	2299,6	3916,0
1762,0	450,0	3,25	1,26	1,60	3,11	1222,1	1234,7	2299,6	3964,7
1820,0	500,0	3,25	1,08	1,60	3,08	1222,1	1200,8	2299,6	4065,8
2749,0	500,0	3,25	1,78	1,60	2,76	1222,1	1079,1	2299,6	3927,5
2857,0	500,0	3,25	1,92	1,60	2,75	1222,1	1065,1	2299,6	3926,3
2986,0	500,0	3,25	1,69	1,60	2,68	1222,1	1031,1	2299,6	3910,7
3118,0	500,0	3,25	1,81	1,60	2,64	1222,1	1009,7	2299,6	2892,2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts, wobei das Verfahren umfasst:
Einführen eines wässrigen Einspeisestroms, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in ein Oxidations-Reaktorsystem;
Oxidieren des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in dem Oxidations-Reaktorsystem in Gegenwart eines Oxidationskatalysators zur Erzeugung einer N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfassenden Reaktionsproduktlösung;

Teilen der Reaktionsproduktlösung in mehrere Fraktionen, umfassend eine primäre Fraktion und eine sekundäre Fraktion;
Kühlen der primären Fraktion bei gleichzeitiger Verdampfung von Wasser von der primären Fraktion unter im Wesentlichen adiabatischen Bedingungen durch Reduzieren des Drucks, um N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle von der primären Fraktion auszufällen zur Erzeugung einer primären Produktaufschlämmung, umfassend ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine primäre Mutterlauge; und
Ausfällen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen aus einer wässrigen sekundären Kristallisationseinspeisemischung, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, das in der sekundären Fraktion enthalten ist, um eine sekundäre Produktaufschlämmung zu erzeugen, umfassend ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine sekundäre Mutterlauge.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Wasser von der wässrigen sekundären Kristallisationseinspeisemischung verdampft wird, um N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle von der wässrigen sekundären Kristallisationseinspeisemischung auszufällen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Verdampfung die primäre Fraktion auf eine Temperatur von 45°C bis 80°C kühlt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei 5 bis 30 Gew.-% der primären Fraktion verdampft werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Verdampfungskühlung der primären Fraktion umfasst;
Einführen einer wässrigen Verdampfungseinspeisemischung, umfassend die primäre Fraktion, in eine Verdampfungszone;
Verdampfen von Wasser von der wässrigen Verdampfungseinspeisemischung in der Verdampfungszone in Gegenwart von teilchenförmigen N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen, um hierdurch eine Wasserdampf umfassende Dampfphase zu erzeugen, Ausfällen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen von der wässrigen flüssigen Phase, und Erzeugen eines Verdampfungsprodukts, das N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffe und primäre Mutterlauge umfasst, welche im Wesentlichen gesättigt oder supergesättigt an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt ist; und
Beibehalten eines Verhältnisses von teilchenförmigen N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen zu primärer Mutterlauge in der Verdampfungszone, welches das Verhältnis von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen, welche durch die Verdampfungseffekte inkrementell erzeugt wurden, zu primärer Mutterlauge, welche dabei inkrementell erzeugt wurde, überschreitet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Verdampfungsprodukt geteilt wird, um eine N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststofffraktion vorzusehen, welche an Mutterlauge relativ abgereichert ist, und eine primäre Mutterlaugenfraktion, welche an N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen relativ abgereichert ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Beibehalten des Verhältnisses von teilchenförmigen N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen zu primärer Mutterlauge in der Verdampfungszone das Rückführen von Feststoffen, die in der Feststofffraktion erhalten wurden, zu der Verdampfungszone oder das Zurückhalten von Feststoffen, die in der Feststofffraktion erhalten wurden, innerhalb der Verdampfungszone umfasst.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, umfassend:
Einführen der wässrigen Verdampfungseinspeisemischung, umfassend die primäre Fraktion, in eine Dampf-/Flüssigkeits-Trennzone der Verdampfungszone, worin der Druck unterhalb des Dampfdrucks der Mischung ist, wodurch Wasser aus der wässrigen Verdampfungseinspeisemischung ausdampfen kann, um eine Wasserdampf umfassende Dampfphase zu erzeugen, und Ausfällen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen aus der wässrigen flüssigen Phase zur Erzeugung eines ersten Aufschlämmungsstroms, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffe und primäre Mutterlauge, welche im Wesentlichen an N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt gesättigt oder supergesättigt ist;
Abtrennen der Dampfphase von dem ersten Aufschlämmungsstrom;
Einführen des ersten Aufschlämmungsstroms in eine Retentionszone, in welcher eine überstehende Flüssigkeit, umfassend eine Fraktion der primären Mutterlauge, von einem zweiten Aufschlämmungsstrom, umfassend ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und primäre Mutterlauge, getrennt wird, wobei die Retentionszone einen Einlass für die erste Aufschlämmung, einen Dekantationsflüssigkeitsauslass für die überstehende Flüssigkeit, welcher oberhalb des Einlasses angeordnet ist, und einen Auslass für die zweite Aufschlämmung, welcher oberhalb des Einlasses, jedoch unterhalb des Dekantationsflüssigkeitsauslasses an-

geordnet ist, besitzt; und
Beibehalten der relativen Raten, bei welchen die erste Aufschlämmung in die Retentionszone eingeführt wird, die zweite Aufschlämmung durch den zweiten Aufschlämmungsauslass abgezogen wird und die überstehende Flüssigkeit durch den Dekantationsflüssigkeitsauslass abgezogen wird, sodass die Aufwärtsstromgeschwindigkeit in einer unteren Region der Retentionszone unterhalb des zweiten Aufschlämmungsauslasses ausreichend ist, um ausgefällte N-(Phosphonomethy)glycinproduktkristalle in Suspension in der flüssigen Phase zu halten, während die Aufwärtsstromgeschwindigkeit in einer oberen Region der Retentionszone oberhalb des zweiten Aufschlämmungsauslasses unterhalb der Sedimentationsgeschwindigkeit von mindestens 80 Gew.-% der ausgefällten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle in der unteren Region ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei wenigstens ein Teil des zweiten Aufschlämmungsstroms zu der Dampf-/Flüssigkeits-Trennzone rezirkuliert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei mindestens ein Teil des zweiten Aufschlämmungsstroms und die primäre Fraktion zusammen die wässrige Verdampfungseinspeisungsmischung umfassen, welche in die Dampf-/Flüssigkeits-Trennzone eingeführt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei ein dritter Aufschlämmungsstrom von der unteren Region der Retentionszone entfernt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die relativen Raten des Stroms der primären Fraktion zu der Dampf-/Flüssigkeits-Trennzone, der Rezirkulation des gesamten oder eines Teils des zweiten Aufschlämmungsstroms zu der Dampf-/Flüssigkeits-Trennzone, der Abzug der überstehenden Flüssigkeit von dem Dekantationsflüssigkeitsauslass, der Abzug des dritten Aufschlämmungsstroms von der unteren Region der Retentionszone und die Rückführung zu der Verdampfungszone sämtlicher Flüssigkeit oder Feststoffe tragen Ströme aus irgendwelchen Feststoffe/Flüssigkeits-Trennungen, welchen der dritte Aufschlämmungsstrom unterzogen werden kann, ausreichend sind, um ein Verhältnis von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen zu primärer Mutterlauge in der unteren Region der Retentionszone zu errichten, das höher ist als das Verhältnis von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen, welche inkremtentell durch die Verdampfungseffekte der primären Fraktion erzeugt wurden, zu primärer Mutterlauge, welche hierbei inkrementell erzeugt wurde.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die relativen Strömungsraten der Ströme so reguliert werden, dass die N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffkonzentration in der unteren Region der Retentionszone mindestens das Doppelte der Konzentration der N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffe in der Mischung aus solchen Feststoffen und primärer Mutterlauge beträgt, welche erzeugt wird oder würde durch Ausdampfen der primären Fraktion in der Dampf-/Flüssigkeits-Zone in Abwesenheit des rezirkulierten zweiten Aufschlämmungsstroms.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13, umfassend weiterhin das Entfernen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen aus dem dritten Aufschlämmungsstrom, um eine Recycle-Flüssigkeitsfraktion zu erzeugen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, umfassend weiterhin das Rezirkulieren der Recycle-Flüssigkeitsfraktion zu der Dampf-/Flüssigkeits-Trennzone, wobei die wässrige Verdampfungseinspeisemischung weiterhin die Recycle-Flüssigkeitsfraktion umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei beide, die primäre Fraktion und die Recycle-Flüssigkeitsfraktion mit dem zweiten Aufschlämmungsstrom vor der Einführung in die Dampf-/Flüssigkeits-Trennzone vermischt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei die relativen Strömungsraten sämtlicher Ströme, einschließlich der Recycle-Flüssigkeitsfraktion, so reguliert werden, dass der Feststoffgehalt der Mischung aus N-(Phosphonomethyl)glycinproduktfeststoffen und Mutterlauge in der unteren Region der Retentionszone mindestens 12 Gew.-% beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 14, umfassend weiterhin das Rezirkulieren der Recycle-Flüssigkeitsfraktion zu dem Oxidations-Reaktorsystem, wobei der wässrige Einspeisestrom weiterhin die Recycle-Flüssigkeitsfraktion umfasst.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, wobei N-(Phosphonomethyl)glycinpro-

duktfeststoffe von dem dritten Aufschlämmungsstrom durch Zentrifugation entfernt werden, um ein Zentrat zu zeugen, das die Recycle-Flüssigkeitsfraktion umfasst.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend weiterhin das Dekantieren primärer Mutterlauge von den ausgefällten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen in der primären Produktaufschlämmung.

21. Verfahren nach Anspruch 20, umfassend weiterhin das Rezyklieren primärer Mutterlauge, welche von den ausgefällten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen in der primären Produktaufschlämmung dekantiert wurde, zu dem Oxidations-Reaktorsystem zur Verwendung als Wasserquelle bei der Herstellung des wässrigen Einspeisestroms, welcher in das Reaktorsystem eingeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei im Wesentlichen die gesamte primäre Mutterlauge, welche von den ausgefällten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen in der primären Produktaufschlämmung dekantiert wurde, zu dem Oxidations-Reaktorsystem rezykliert wird.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, wobei der Oxidationskatalysator einen heterogenen teilchenförmigen Katalysator umfasst, der ein auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger abgeschiedenes Edelmetall umfasst.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 23, wobei das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in einem flüssigen Reaktionsmedium, das mit dem Oxidationskatalysator in Berührung steht, oxidiert wird, und die Chloridionenkonzentration in dem flüssigen Reaktionsmedium bei nicht größer als 300 ppm Gewichtsbasis beibehalten wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei eine Quelle des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats verwendet wird, um den wässrigen Einspeisestrom, der in das Oxidations-Reaktorsystem eingeführt wird, herzustellen, und die Konzentration an Chloridionen in der N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat-Quelle weniger als 3000 ppm bezogen auf Gewicht auf Trockenbasis beträgt.

26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 25, wobei das Verfahren weiterhin das Reinigen der sekundären Mutterlauge umfasst, um Nebenprodukte und Verunreinigungen aus dem Verfahren zu entfernen.

27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 26, wobei die primäre Fraktion 50 bis 80% der Reaktionsproduktlösung beträgt.

28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 27, wobei das Oxidations-Reaktorsystem eine erste und eine zweite Oxidationsreaktionszone in Reihe umfasst;
der wässrige Einspeisestrom in die erste Oxidationsreaktionszone eingeführt wird;
N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat kontinuierlich in der ersten Oxidationsreaktionszone oxidiert wird, um eine Zwischenproduktreaktionsmischung zu erzeugen, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und nichtreagiertes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat;
ein wässriger Zwischenprodukteinspeisestrom in die zweite Oxidationsreaktionszone eingeführt wird, wobei der wässrige Zwischenprodukteinspeisestrom N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, das in der Zwischenproduktreaktionsmischung erhalten wird, und unreagiertes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat umfasst; und
N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat kontinuierlich in der zweiten Oxidationsreaktionszone oxidiert wird, um die Reaktionsproduktlösung, welche N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst, zu erzeugen.

29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei der Oxidationskatalysator in Berührung mit einem flüssigen Reaktionsmedium in jeder der Oxidationsreaktionszonen steht, wobei der Oxidationskatalysator einen heterogenen teilchenförmigen Katalysator umfasst, welcher ein auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger abgeschiedenes Edelmetall umfasst.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, umfassend weiterhin:
Abtrennen des Oxidationskatalysators von der Reaktionsproduktlösung; und kontinuierliches Rezyklieren des abgetrennten Oxidationskatalysators zu mindestens einer der Oxidationsreaktionszonen.

31. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Oxidations-Reaktorsystem, in welches der wässrige Einspeise-

strom, umfassend N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, eingeführt wird, ein primäres Oxidations-Reaktorsystem ist, umfassend eine oder mehrere Oxidationsreaktionszonen, und das N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in dem primären Oxidations-Reaktorsystem oxidiert wird, um die Reaktionsproduktlösung zu erzeugen, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und nichtreagiertes N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, wobei das Verfahren weiterhin das Einführen der sekundären Fraktion in ein sekundäres Oxidations-Reaktorsystem umfasst, umfassend eine oder mehrere Oxidationsreaktionszonen, und das Oxidieren von nichtreagiertem N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat in dem sekundären Oxidations-Reaktorsystem, um einen sekundären Oxidations-Reaktorablauf zu erzeugen, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, wobei die wässrige sekundäre Kristallisationseinspeisemischung N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst, das in dem sekundären Oxidations-Reaktorablauf enthalten ist.

32. Verfahren nach Anspruch 31, wobei Wasser von der wässrigen sekundären Kristallisationseinspeisemischung verdampft wird, um N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle aus der wässrigen sekundären Kristallisationseinspeisemischung auszufällen.

33. Verfahren nach Anspruch 31 oder 32, wobei das primäre Oxidations-Reaktorsystem mehrere Oxidationsreaktionszonen in Reihe umfasst.

34. Verfahren nach Anspruch 33, wobei die Reaktionsproduktlösung nach der letzten Oxidationsreaktionszone in der Reihe geteilt wird.

35. Verfahren nach Anspruch 33, wobei die Reaktionsproduktlösung geteilt wird vor der letzten Oxidationsreaktionszone in der Reihe, und die primäre Fraktion durch mindestens eine weitere Oxidationsreaktionszone in dem primären Reaktorsystem passiert, bevor N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle aus der primären Fraktion ausgefällt werden.

36. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 31 bis 35, wobei das sekundäre Oxidations-Reaktorsystem einen Festbettreaktor umfasst, welcher eine Oxidationsreaktionszone definiert.

37. Verfahren nach Anspruch 36, wobei der Festbettreaktor mit im Gleichstrom geführten Gas- und Flüssigkeitsströmen durch die Oxidationsreaktionszone betrieben wird.

38. Verfahren nach Anspruch 36 oder 37, wobei der Festbettreaktor adiabatisch betrieben wird.

39. Verfahren zur Herstellung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts, wobei das Verfahren umfasst:
Einführen einer wässrigen Einspeisemischung, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, in ein katalytisches Oxidations-Reaktorsystem;
Oxidieren des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in dem katalytischen Oxidations-Reaktorsystem in Gegenwart eines heterogenen Oxidationskatalysators, umfassend ein Edelmetall auf Kohlenstoff, um eine N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfassende Reaktionsproduktmischung zu erzeugen;
Ausfällen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen aus einer primären Kristallisationseinspeisemischung, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, das in der Reaktionsproduktmischung erzeugt wurde, um eine primäre Produktaufschlämmung zu erzeugen, welche ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine primäre Mutterlauge umfasst; und
Rezyklieren primärer Mutterlauge und Einführen dieser in das katalytische Oxidations-Reaktorsystem, worin N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat zu N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt oxidiert wird.

40. Verfahren nach Anspruch 39, umfassend weiterhin das Abtrennen primärer Mutterlauge von den ausgefällten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen in der primären Produktaufschlämmung.

41. Verfahren nach Anspruch 40, wobei primäre Mutterlauge von den ausgefällten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen in der primären Produktaufschlämmung durch Dekantation abgetrennt wird.

42. Verfahren nach Anspruch 40, wobei primäre Mutterlauge von den ausgefällten N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen in der primären Produktaufschlämmung durch Zentrifugation abgetrennt wird.

43. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 42, wobei die Reaktionsproduktmischung geteilt wird in eine primäre Fraktion und eine sekundäre Fraktion, wobei die primäre Kristallisationseinspeisemischung N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt umfasst, das in der primären Fraktion erhalten wird.

44. Verfahren nach Anspruch 43, wobei N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aus einer sekundären Kristallisationseinspeisemischung kristallisiert wird, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt, das in der sekundären Fraktion erhalten wird, wodurch eine sekundäre Mutterlauge erzeugt wird, umfassend N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt und Nebenprodukte der Oxidationsreaktion.

45. Verfahren nach Anspruch 44, wobei die Kristallisation von N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt aus der sekundären Kristallisationseinspeisemischung wärmegesteuerte Verdampfungskristallisation umfasst.

46. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 44, wobei die Ausfällung von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen aus der primären Kristallisationseinspeisemischung Verdampfungskühlung der primären Kristallisationseinspeisemischung umfasst.

47. Verfahren nach Anspruch 46, wobei die Verdampfungskühlung der primären Kristallisationseinspeisemischung im Wesentlichen adiabatisch durchgeführt wird.

48. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 47, wobei im Wesentlichen die gesamte der primären Mutterlauge rezykliert und in das katalytische Oxidations-Reaktorsystem eingeführt wird, wobei N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat zu N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt oxidiert wird.

49. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 48, wobei N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, umfassend ein auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger abgeschiedenes Edelmetall, oxidiert wird, eine Edelmetallfraktion von dem Katalysator herausgelöst wird, und herausgelöstes Edelmetall, das in der Reaktionsproduktmischung enthalten ist, zu dem katalytischen Oxidations-Reaktorsystem in der rezyklierten primären Mutterlauge rückgeführt wird.

50. Verfahren nach Anspruch 49, wobei herausgelöstes Edelmetall, das in der rezyklierten primären Mutterlauge enthalten ist, ein weiteres Herauslösen von Edelmetall aus dem heterogenen Katalysator in dem katalytischen Reaktorsystem verhindert.

51. Verfahren nach Anspruch 49 oder 50, wobei ein Teil an herausgelöstem Edelmetall, das in der rezyklierten primären Mutterlauge enthalten ist, erneut auf der Oberfläche des heterogenen Katalysators in dem katalytischen Reaktorsystem abgeschieden wird.

52. Verfahren zur Herstellung eines N-(Phosphonomethyl)glycinprodukts, wobei das Verfahren umfasst:
Einführen eines wässrigen Einspeisestroms, umfassend ein N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrat, in ein Oxidations-Reaktorsystem;
Oxidieren des N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäuresubstrats in dem Oxidations-Reaktorsystem in Gegenwart eines Oxidationskatalysators, um eine Reaktionsproduktlösung zu erzeugen, die N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt enthält;
Ausfällen von N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristallen aus der Reaktionsproduktlösung, um eine primäre Produktaufschlämmung zu erzeugen, umfassend ausgefällte N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle und eine primäre Mutterlauge;
Abtrennen von ausgefälltem N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt von der primären Mutterlauge; und
Unterziehen der primären Mutterlauge einer wärmegesteuerten Verdampfungskristallisation, um hierdurch Wasser von der primären Mutterlauge zu verdampfen, zusätzliche N-(Phosphonomethyl)glycinproduktkristalle auszufällen und eine sekundäre Mutterlauge zu erzeugen.

53. Verfahren nach Anspruch 1, 39 oder 52, wobei das N-(Phosphonomethyl)glycinprodukt N-(Phosphonomethyl)glycin umfasst, das Verfahren weiterhin das Umwandeln des N-(Phosphonomethyl)glycins zu einem Salz davon umfasst.

54. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das N-(Phosphonomethyl)glycin zu einem Salz umgewandelt wird, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallsalzen, Alkanolaminsalzen, Alkylaminsalzen und Alkylsulfoniumsalzen von N-(Phosphonomethyl)glycin.

55. Verfahren nach Anspruch 54, wobei das N-(Phosphonomethyl)glycin zu einem Kaliumsalz von N-(Phosphonomethyl)glycin umgewandelt wird.

56. Verfahren nach Anspruch 54, wobei das N-(Phosphonomethyl)glycin zu einem Monoethanolaminsalz von N-(Phosphonomethyl)glycin umgewandelt wird.

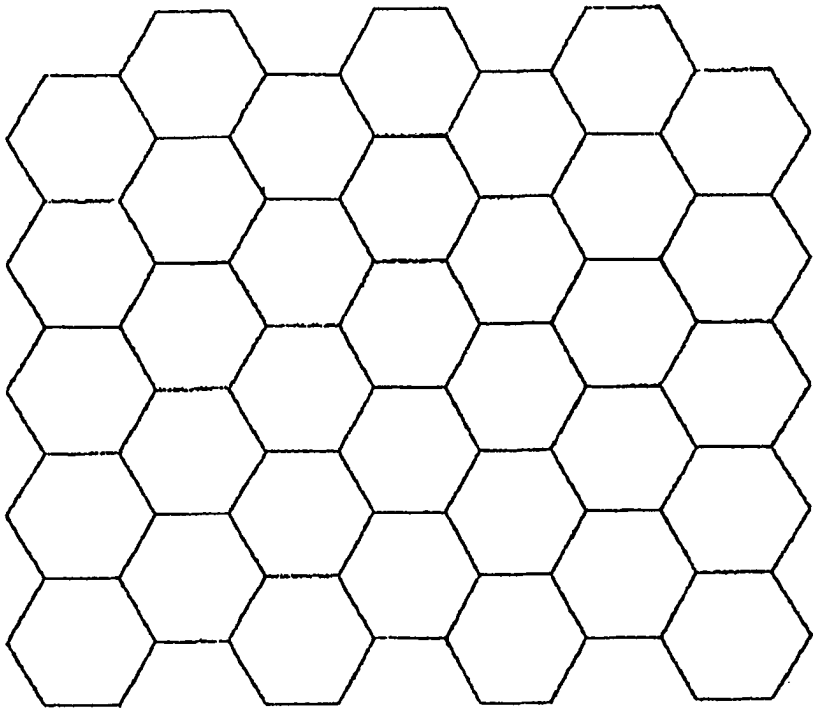
57. Verfahren nach Anspruch 54, wobei das N-(Phosphonomethyl)glycin zu einem Isopropylaminsalz von N-(Phosphonomethyl)glycin umgewandelt wird.

58. Verfahren nach Anspruch 54, wobei das N-(Phosphonomethyl)glycin zu einem Trimethylsulfoniumsalz von N-(Phosphonomethyl)glycin umgewandelt wird.

Es folgen 35 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1



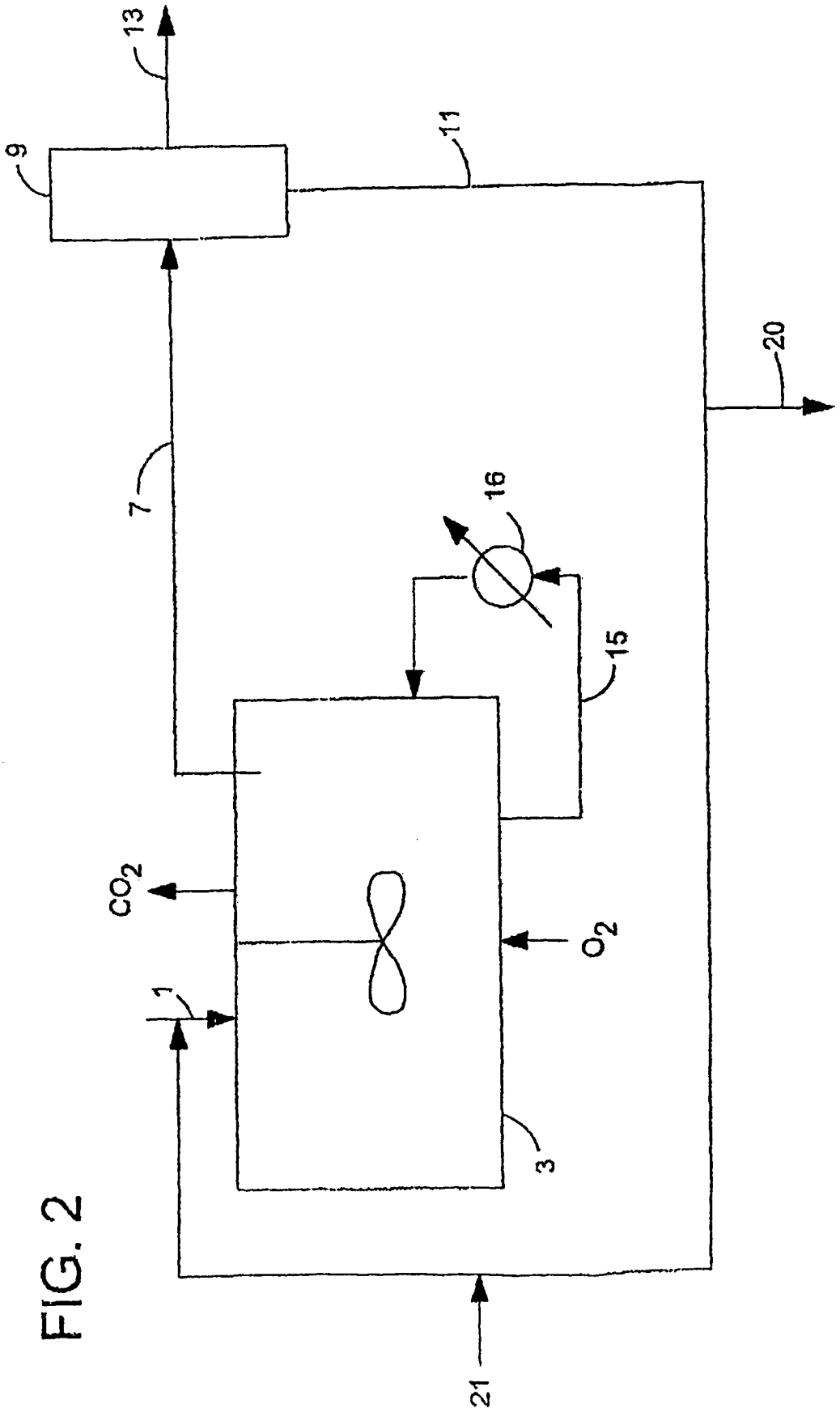


FIG. 2

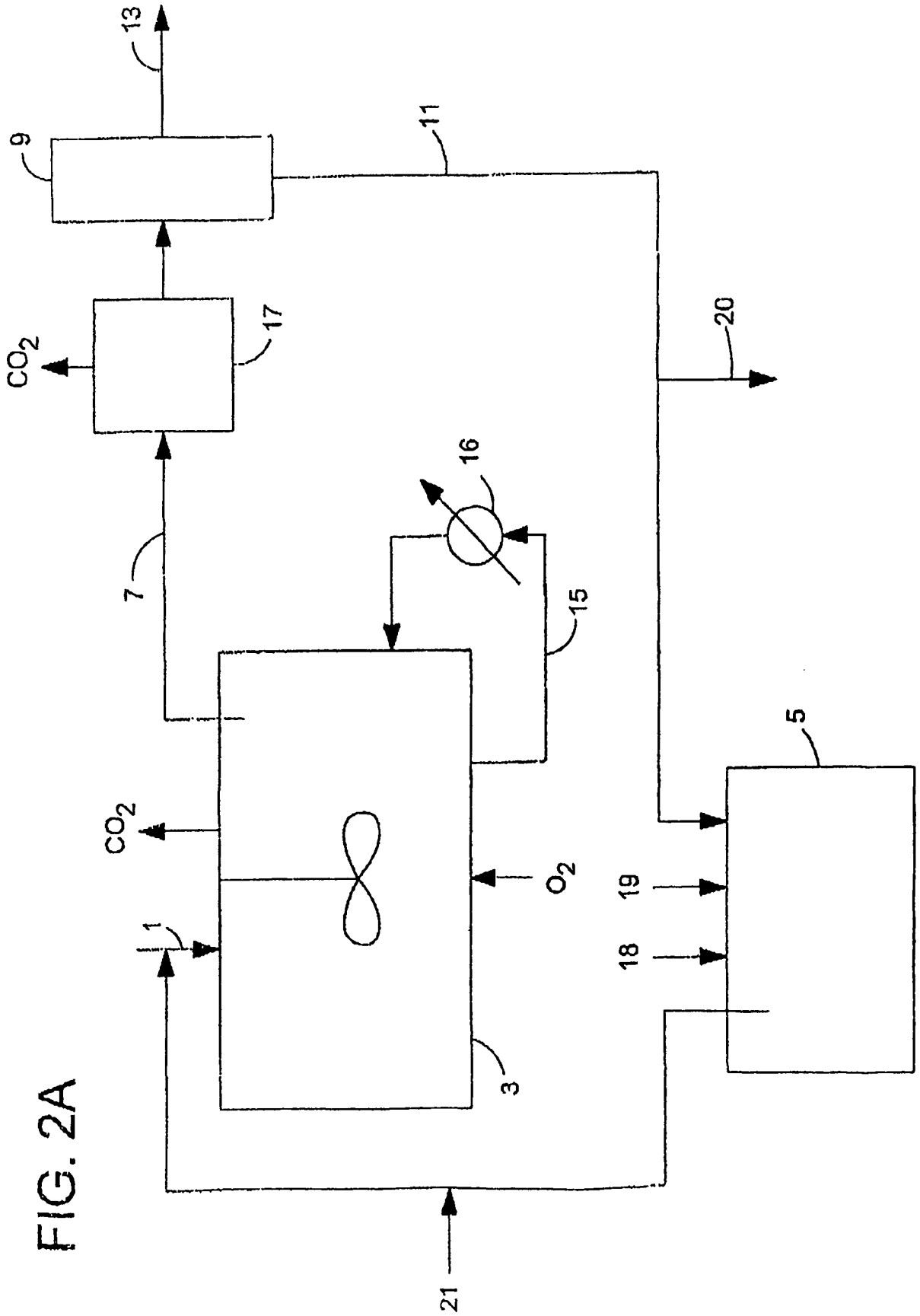


FIG. 2A

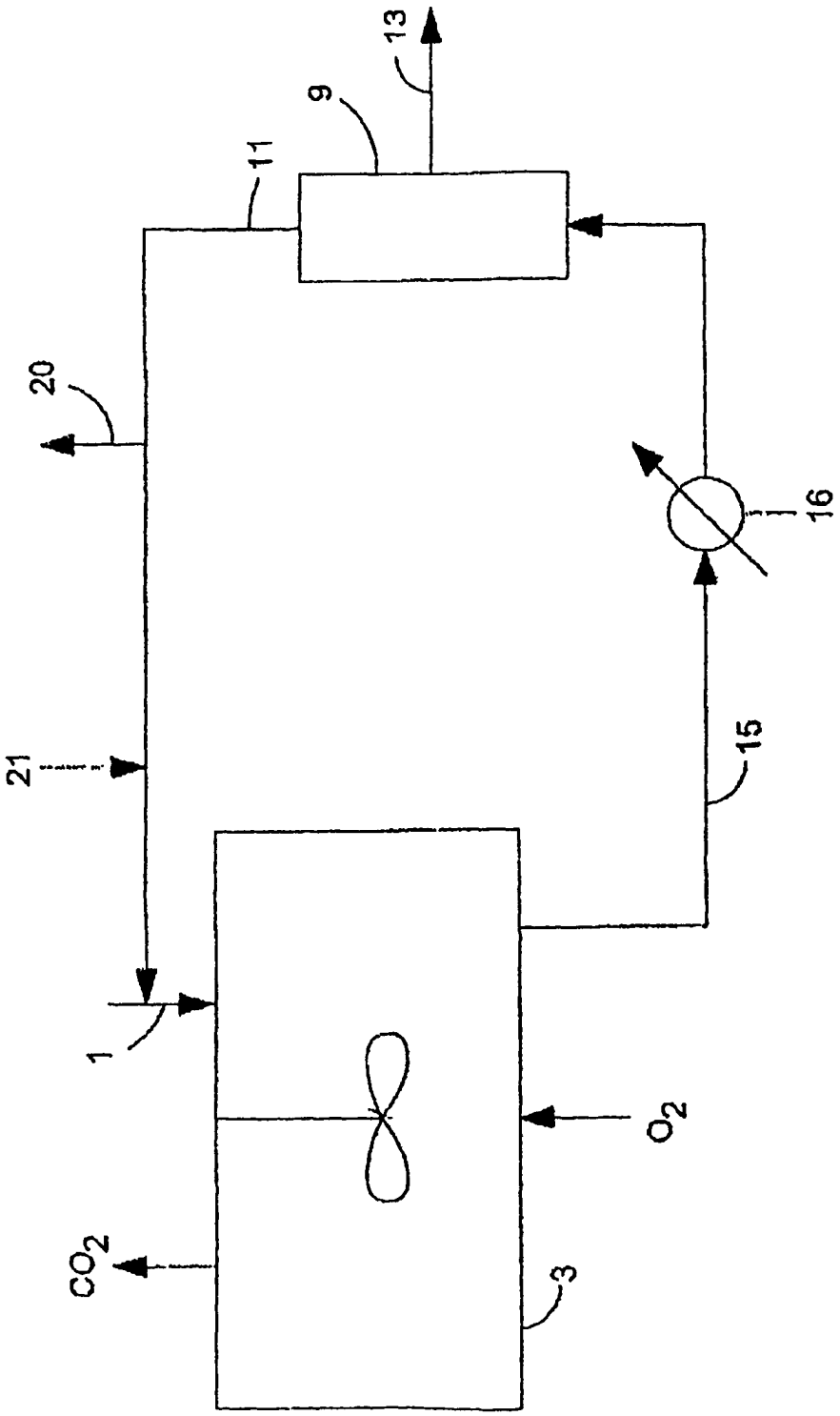


FIG. 2B

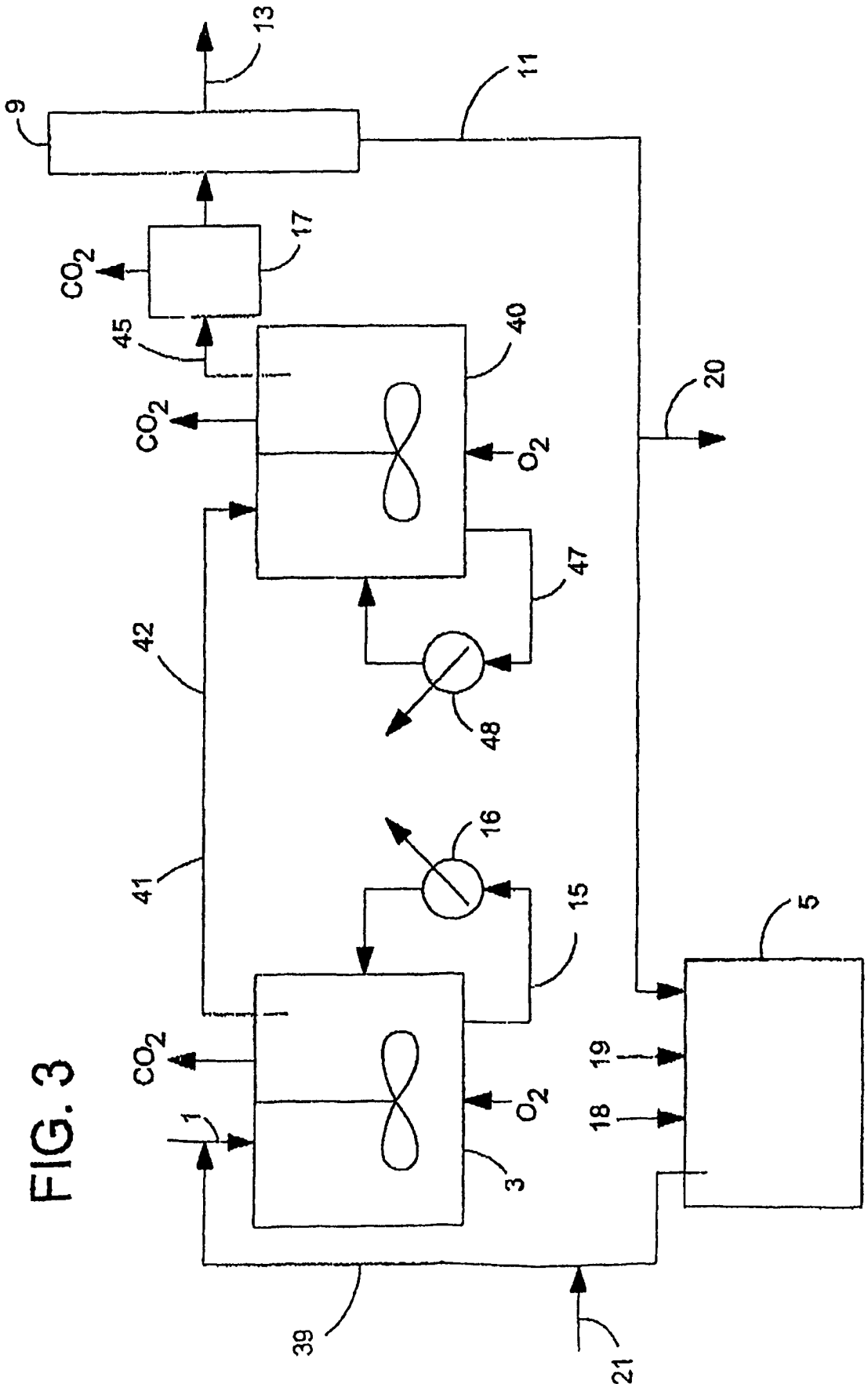


FIG. 3

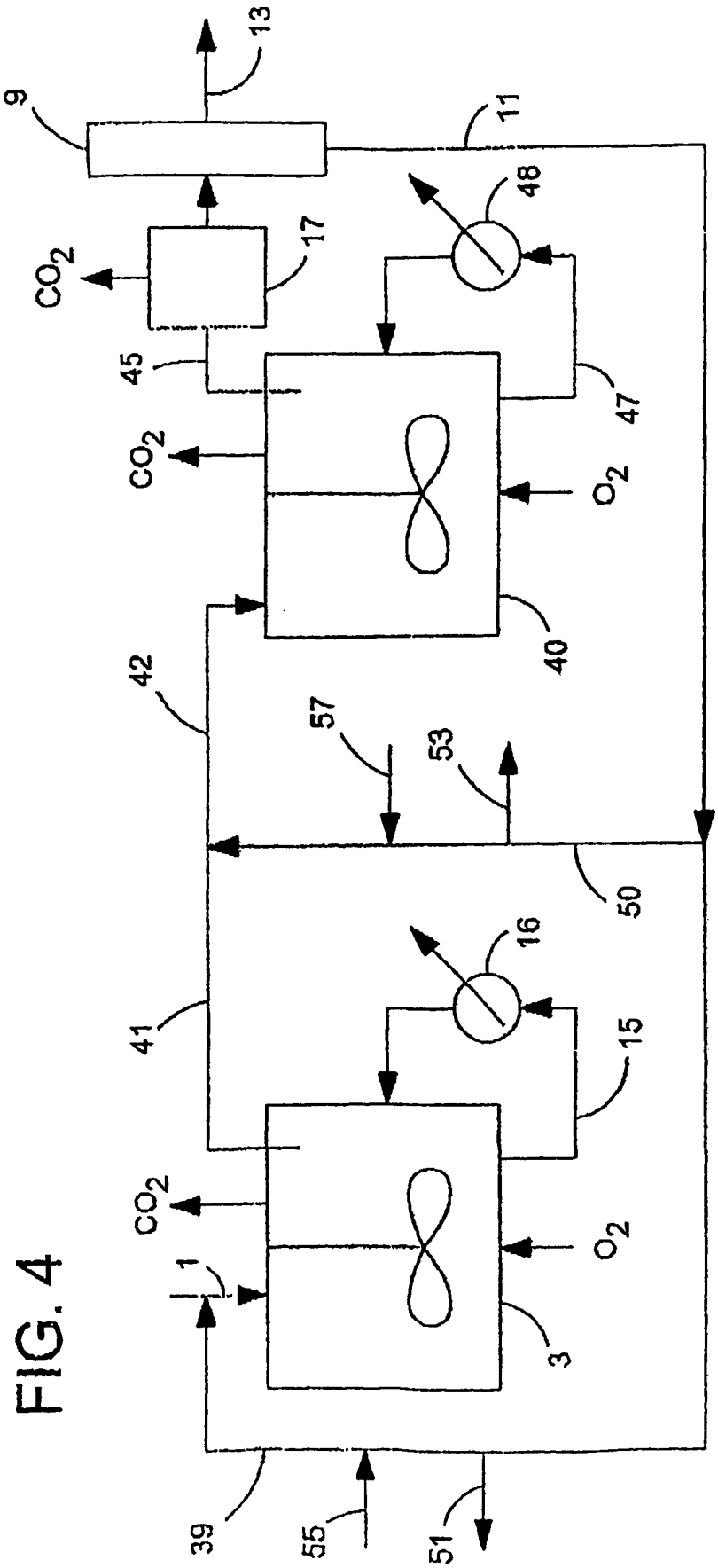
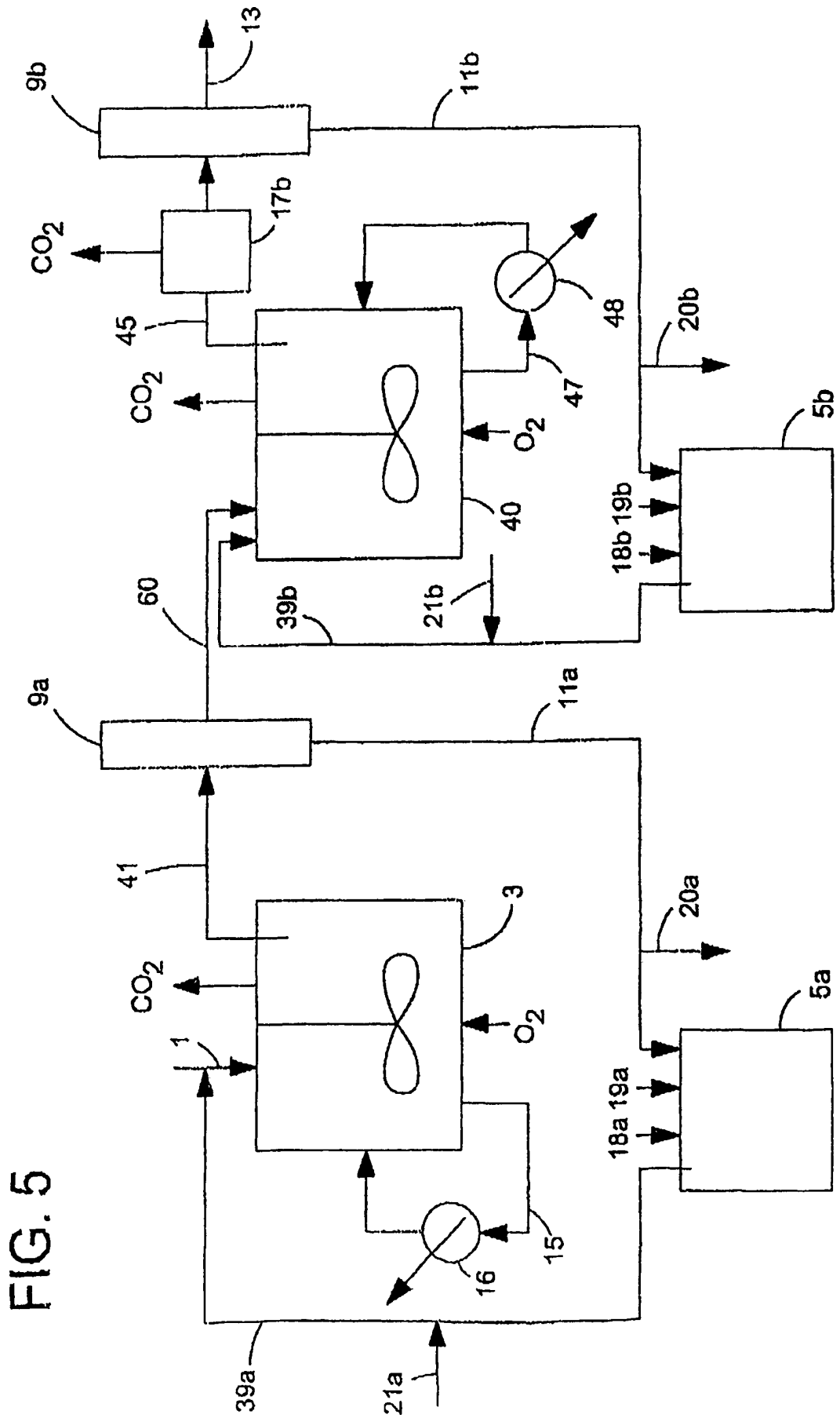

13
9
11
48
17
CO_2
45
47
CO_2
O_2
40
42
57
53
50
16
41
15
CO_2
O_2
1
3
39
55
51

FIG. 4

FIG. 5


13
9b
11b
17b
CO_2
45
48
20b
CO_2
47
O_2
5b
40
18b 19b
60
39b
21b
9a
11a
41
3
20a
CO_2
O_2
5a
1
18a 19a
15
16
39a
21a

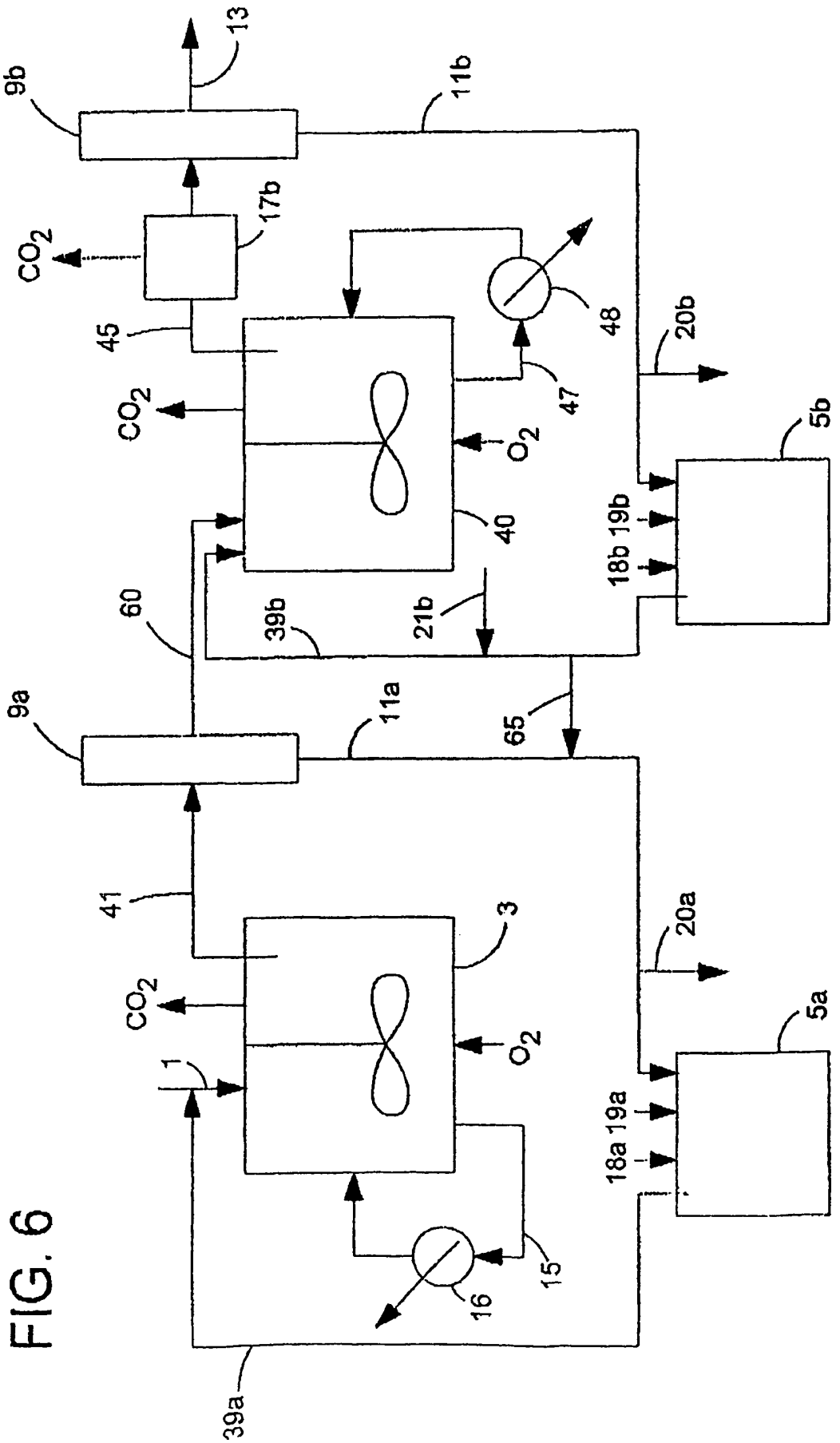

13
9b
11b
17b
CO_2
45
48
20b
47
CO_2
O_2
5b
40
18b 19b
60
39b
21b
9a
11a
65
41
3
20a
CO_2
O_2
5a
1
18a 19a
15
16
39a

FIG. 6

FIG. 7

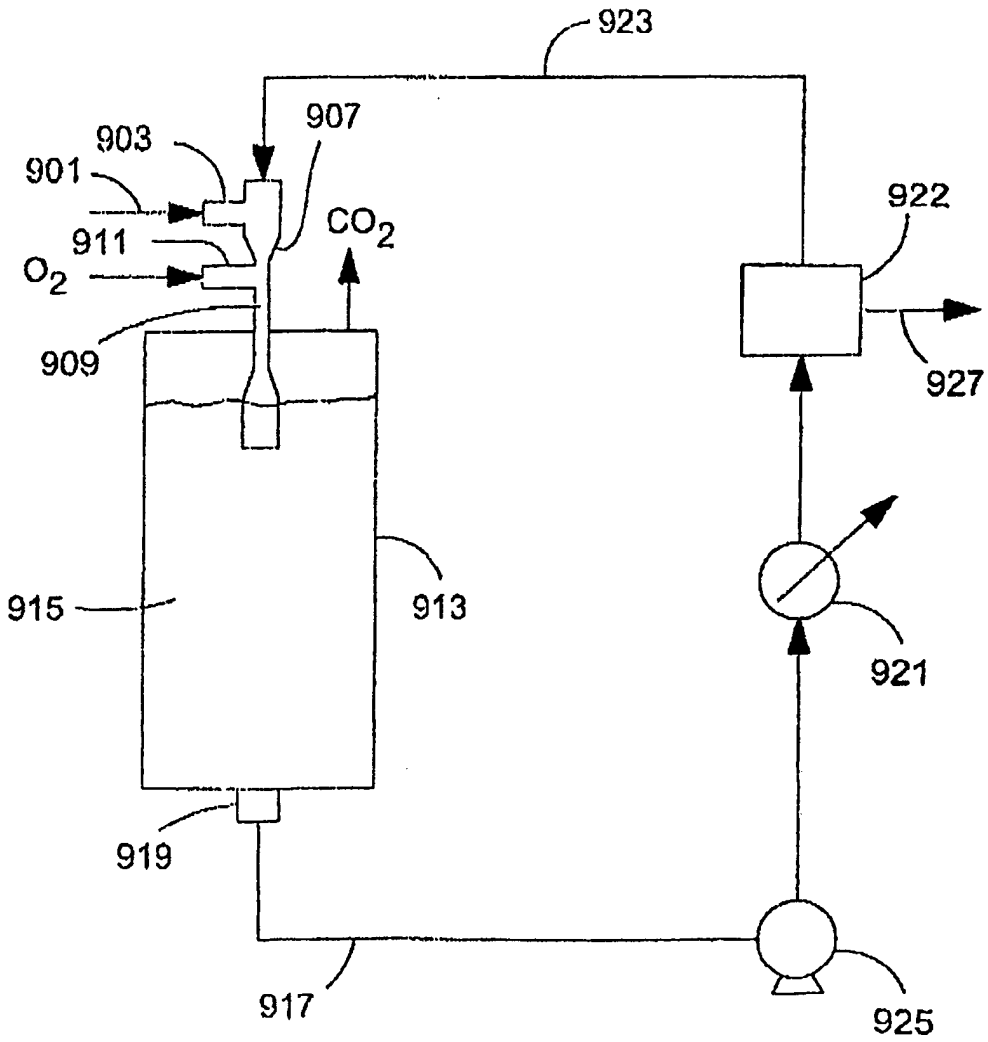


FIG. 8

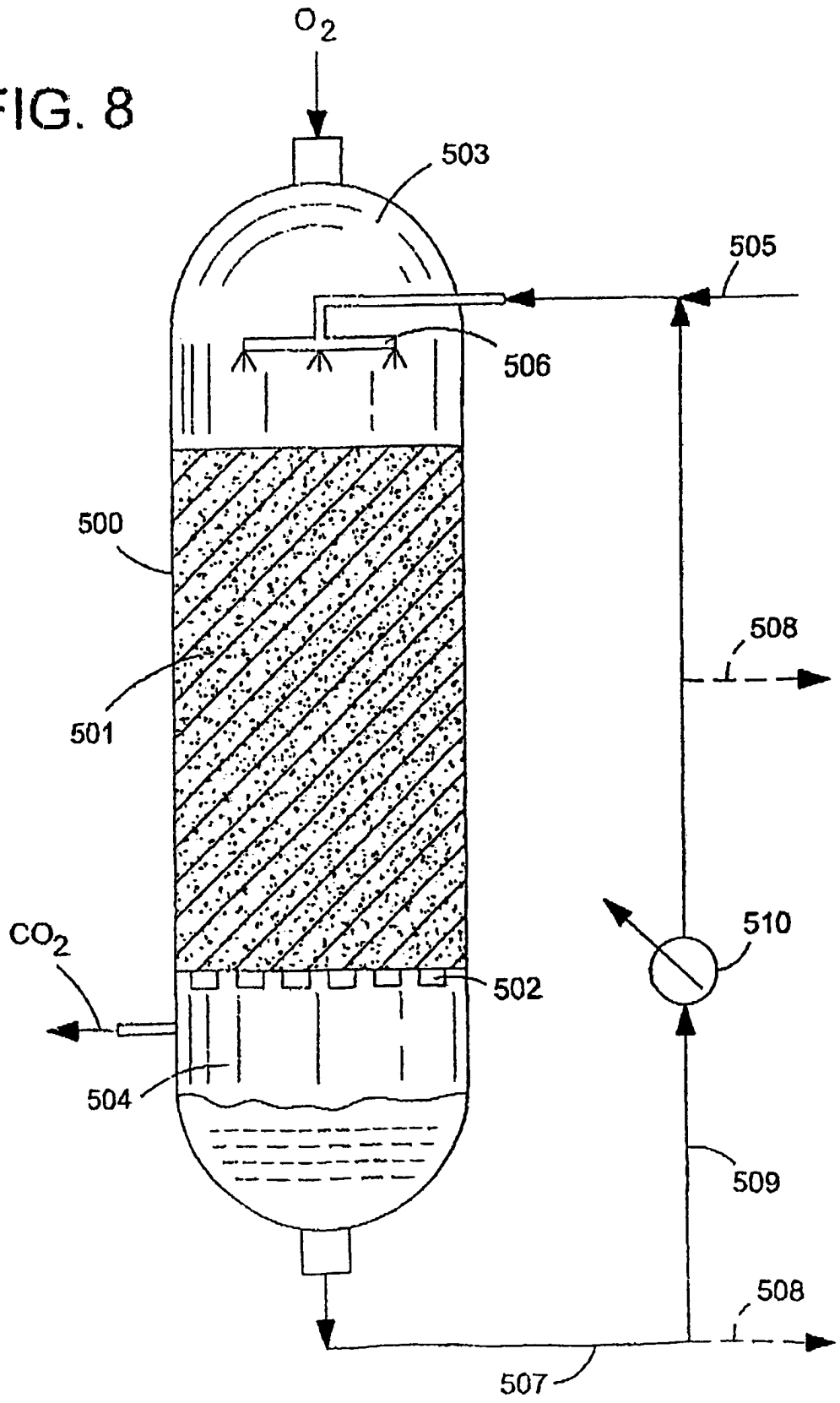


FIG. 9

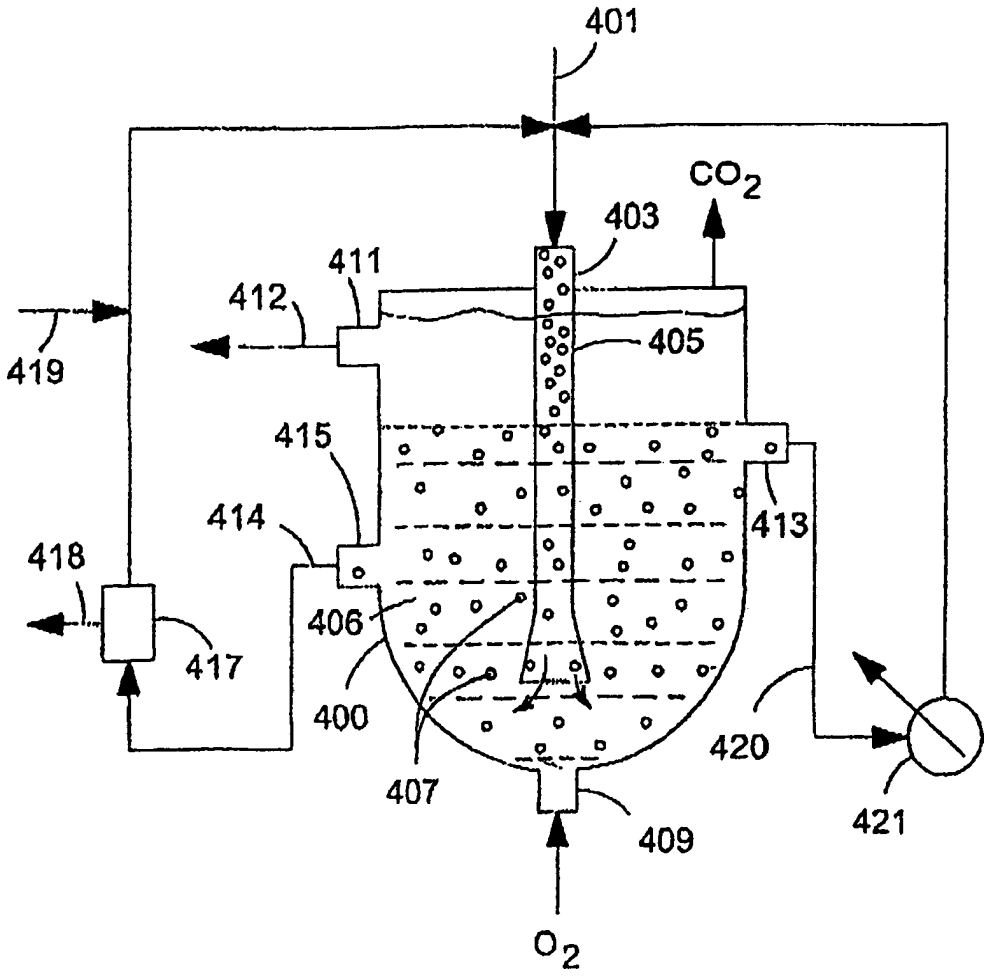

401
CO_2
403
411
412
405
419
415
414
413
418
406
417
400
420
407
409
421
O_2

FIG. 10

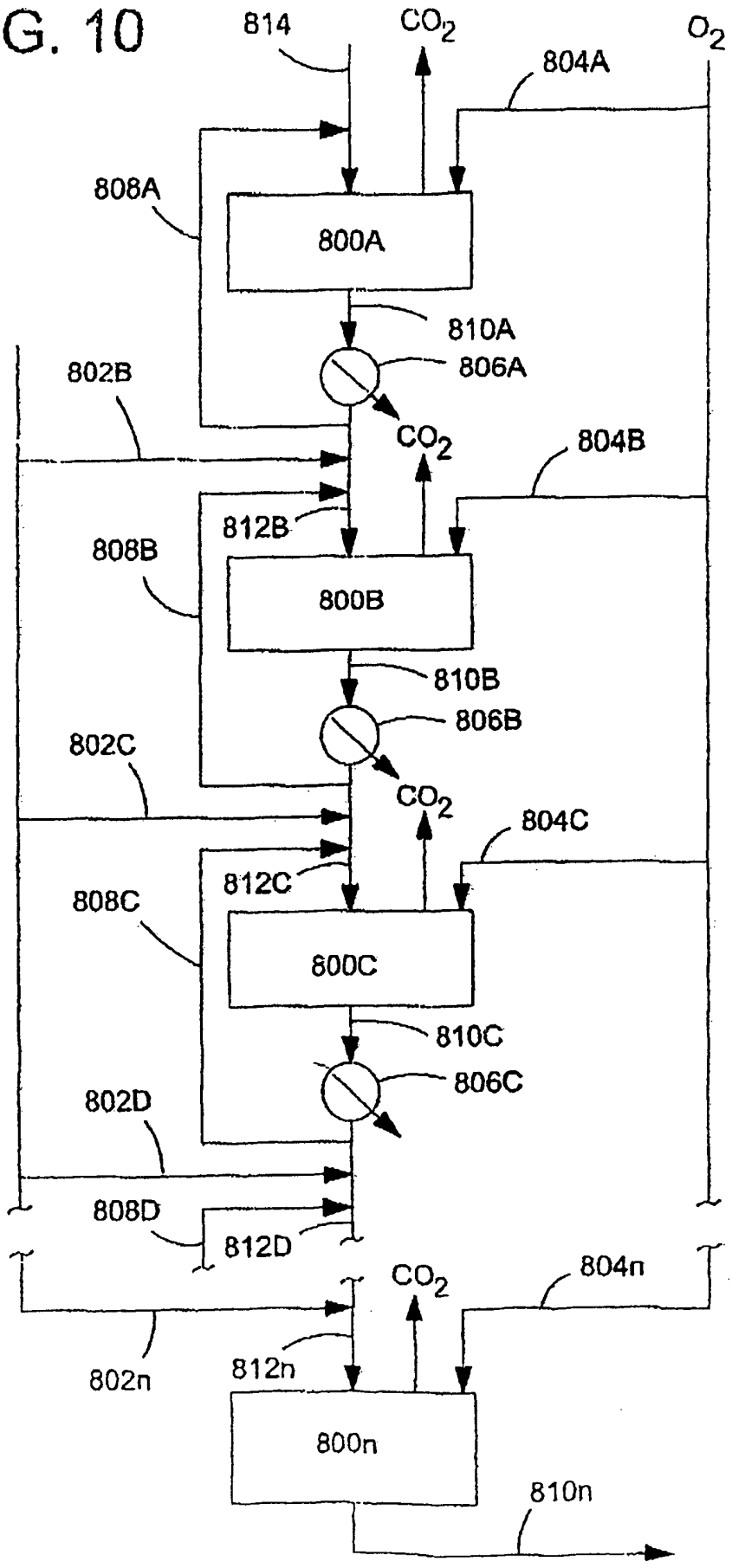
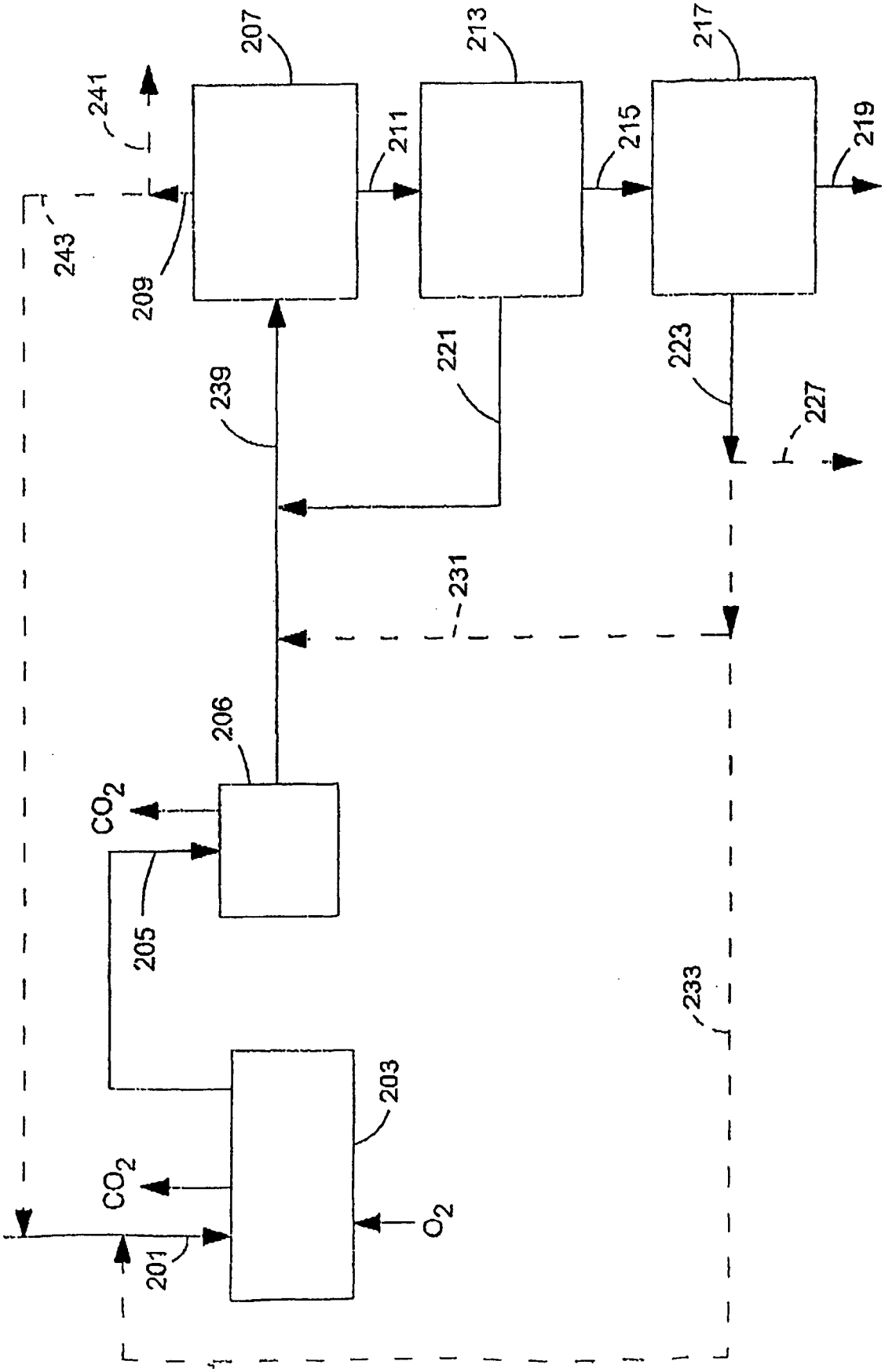

814
CO_2
O_2
804A
808A
800A
810A
806A
802B
CO_2
804B
812B
808B
800B
810B
806B
802C
CO_2
804C
812C
808C
800C
810C
806C
802D
808D
812D
CO_2
804n
802n
812n
800n
810n

FIG. 11


207
213
217
241
211
215
219
243
209
221
223
239
227
231
206
CO_2
205
233
203
CO_2
O_2
201

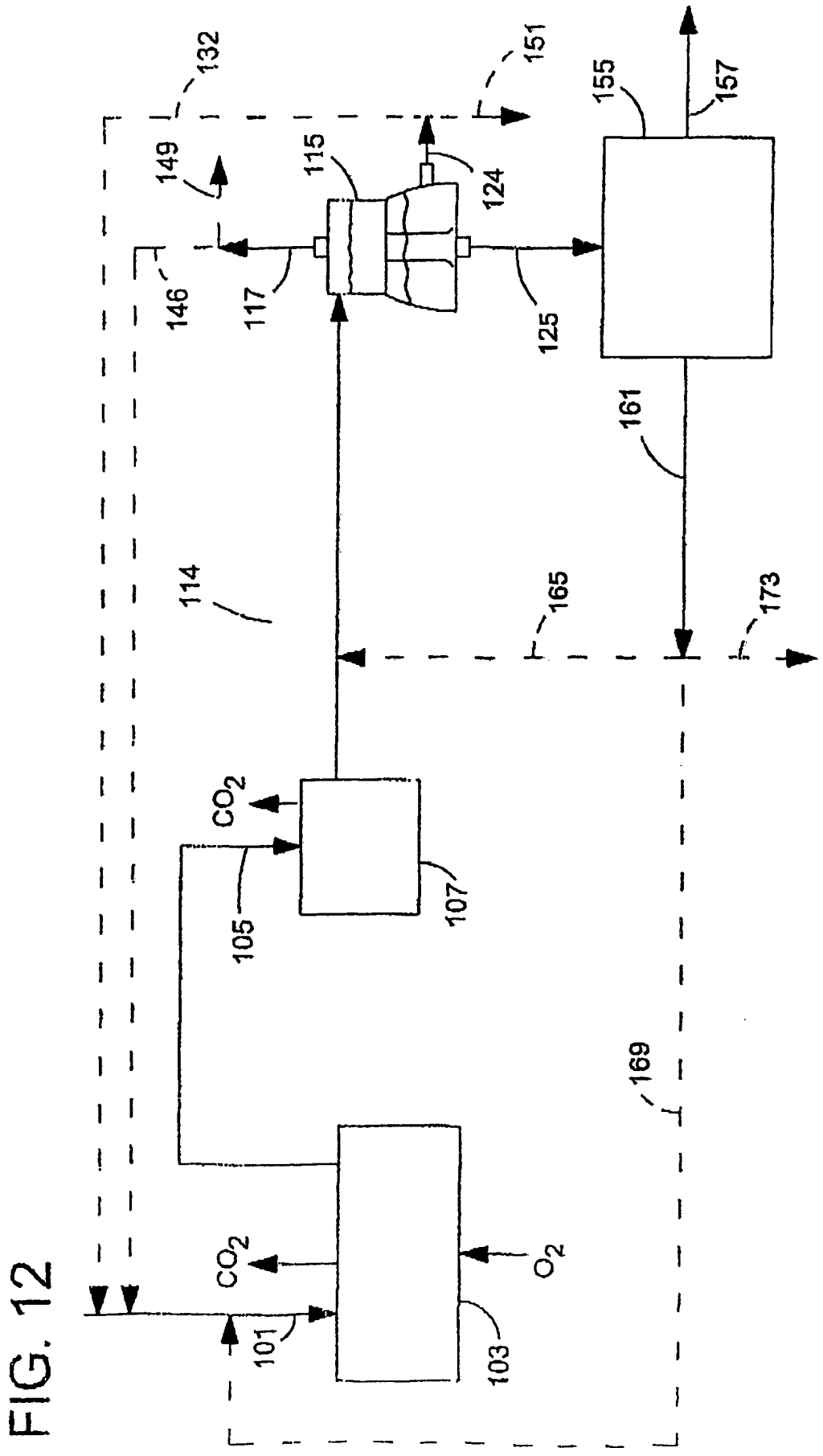
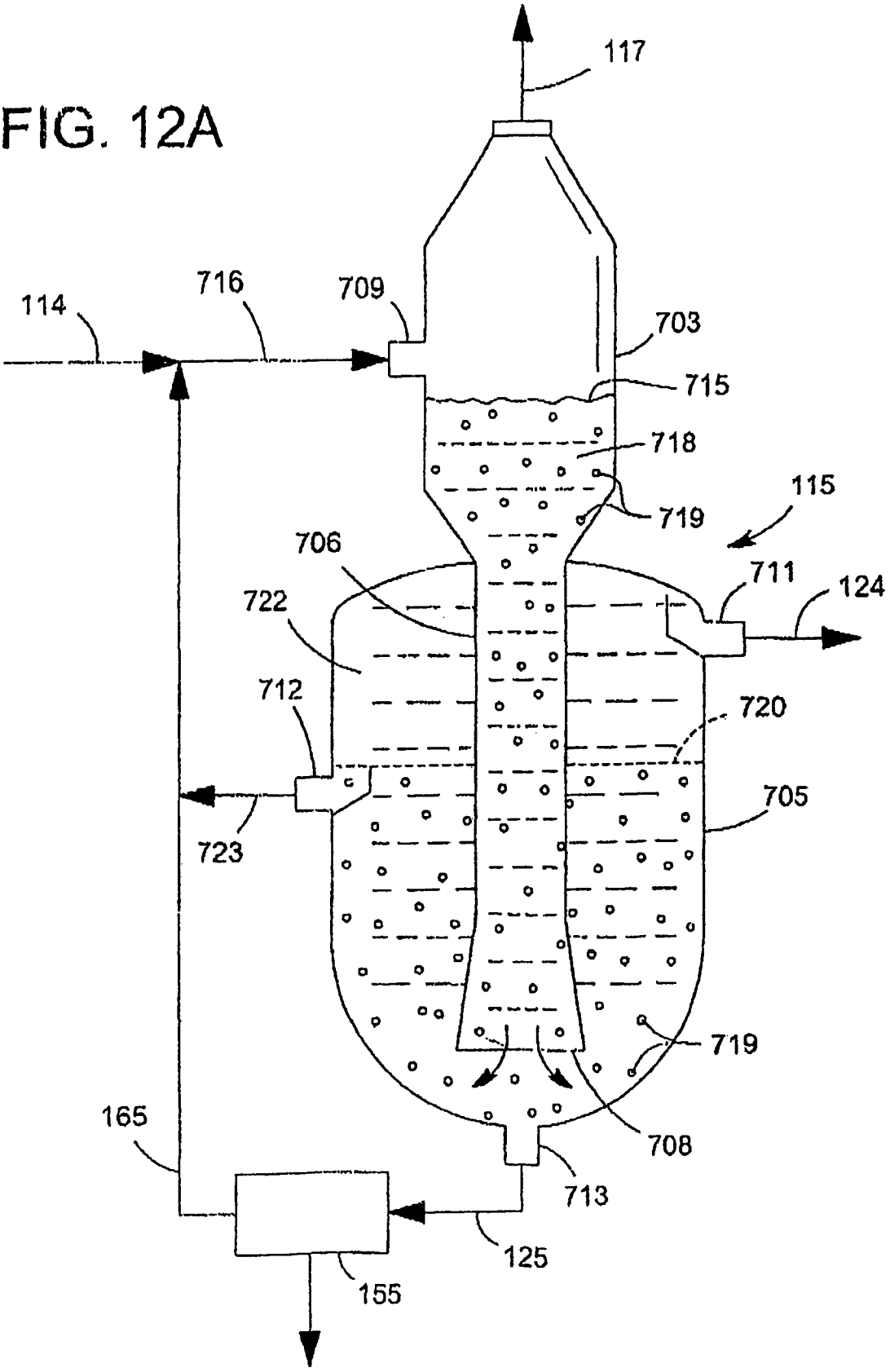

132
151
155
157
149
115
124
146
117
125
161
114
165
173
CO_2
105
107
169
CO_2
O_2
101
103

FIG. 12

FIG. 12A


117
114
716
709
703
715
718
115
719
706
711
124
722
712
720
705
723
719
165
708
713
125
155

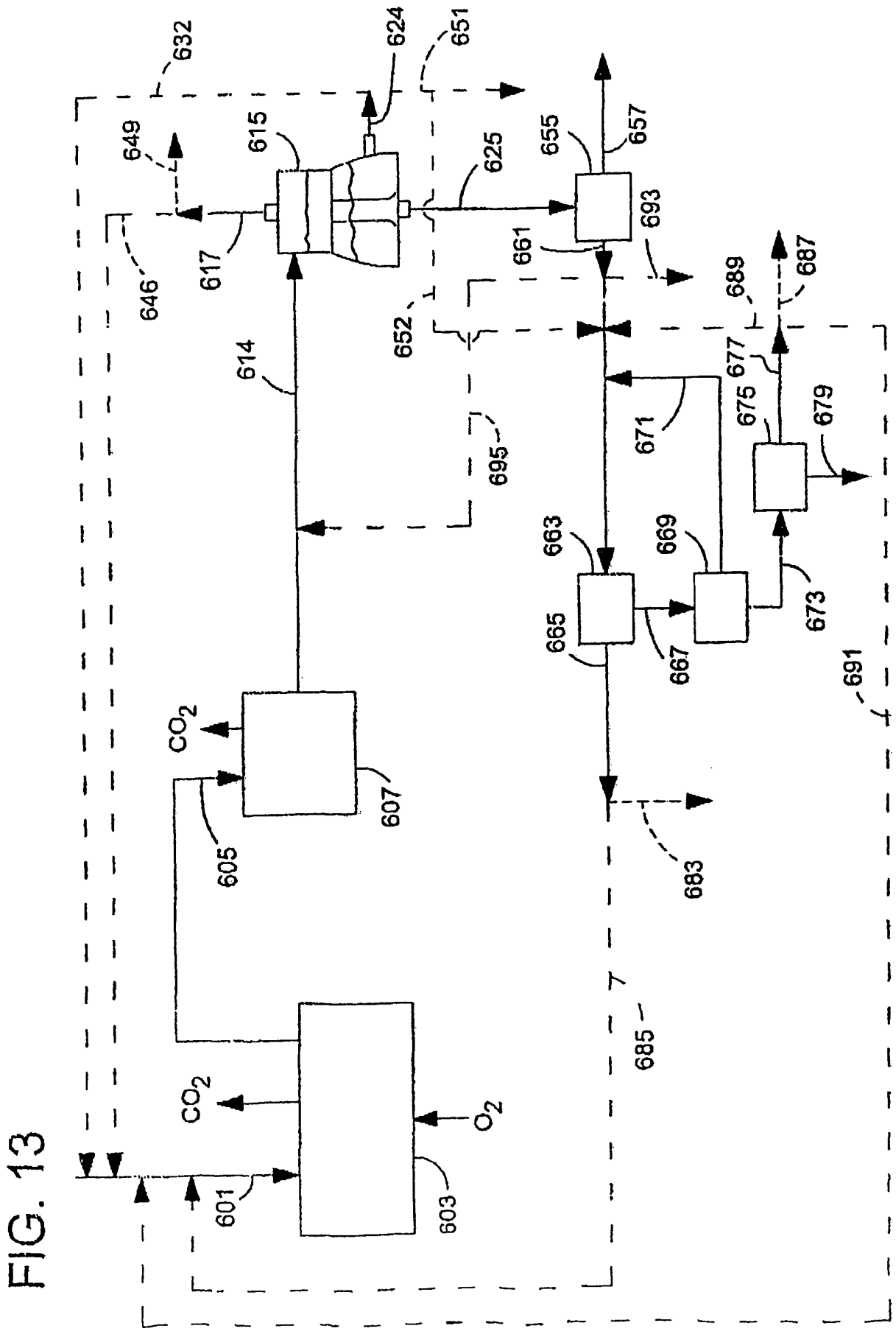
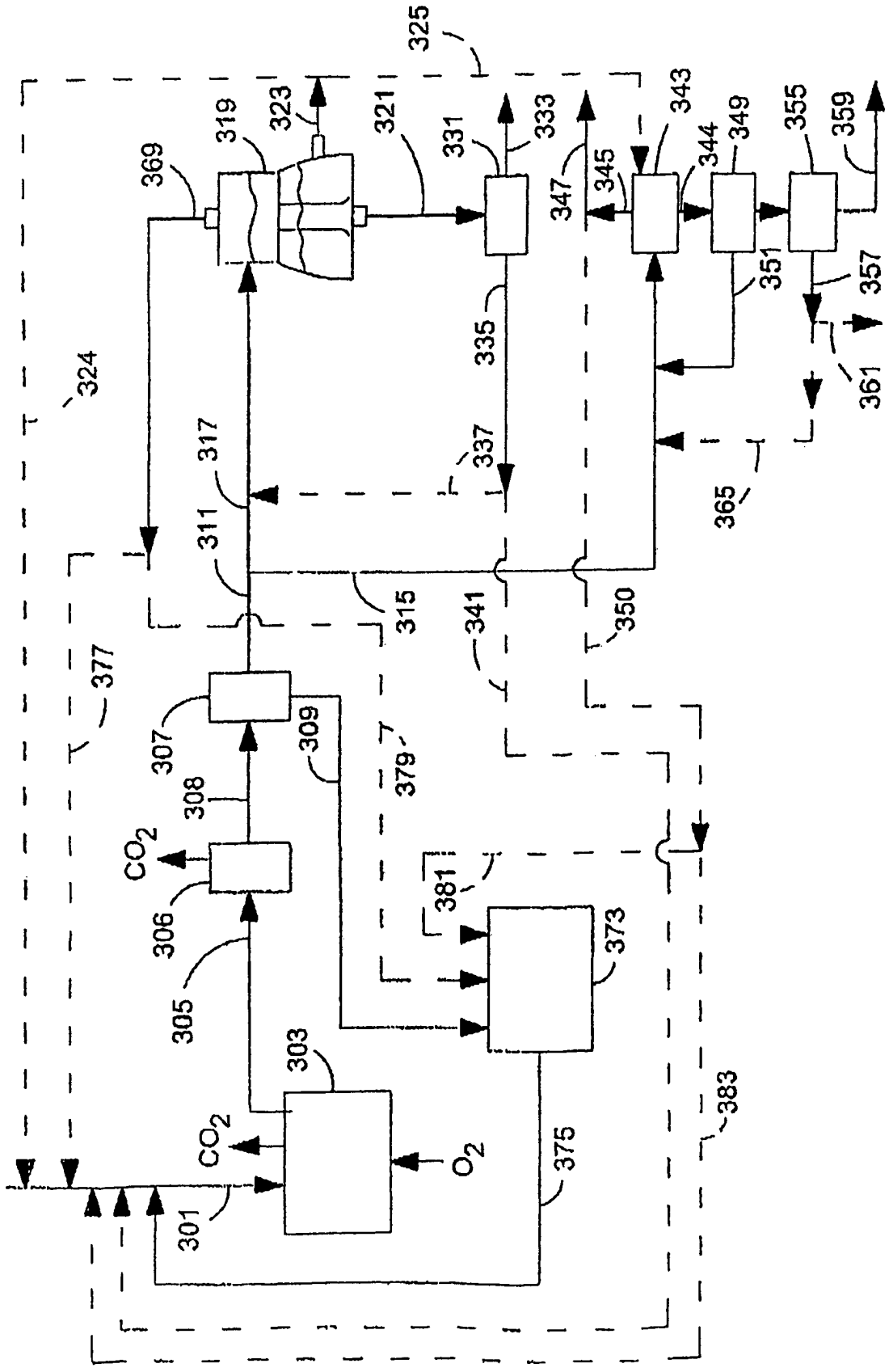

632
624
651
649
615
625
655
657
646
617
693
661
689
687
652
614
677
675
679
671
695
663
669
665
667
673
691
CO_2
607
605
683
685
CO_2
O_2
601
603

FIG. 13

FIG. 14


325
319
323
321
331
333
343
369
347
345
344
349
355
359
351
357
361
324
335
317
337
365
311
315
341
350
377
307
309
379
308
CO_2
306
381
373
305
303
CO_2
O_2
375
301
383

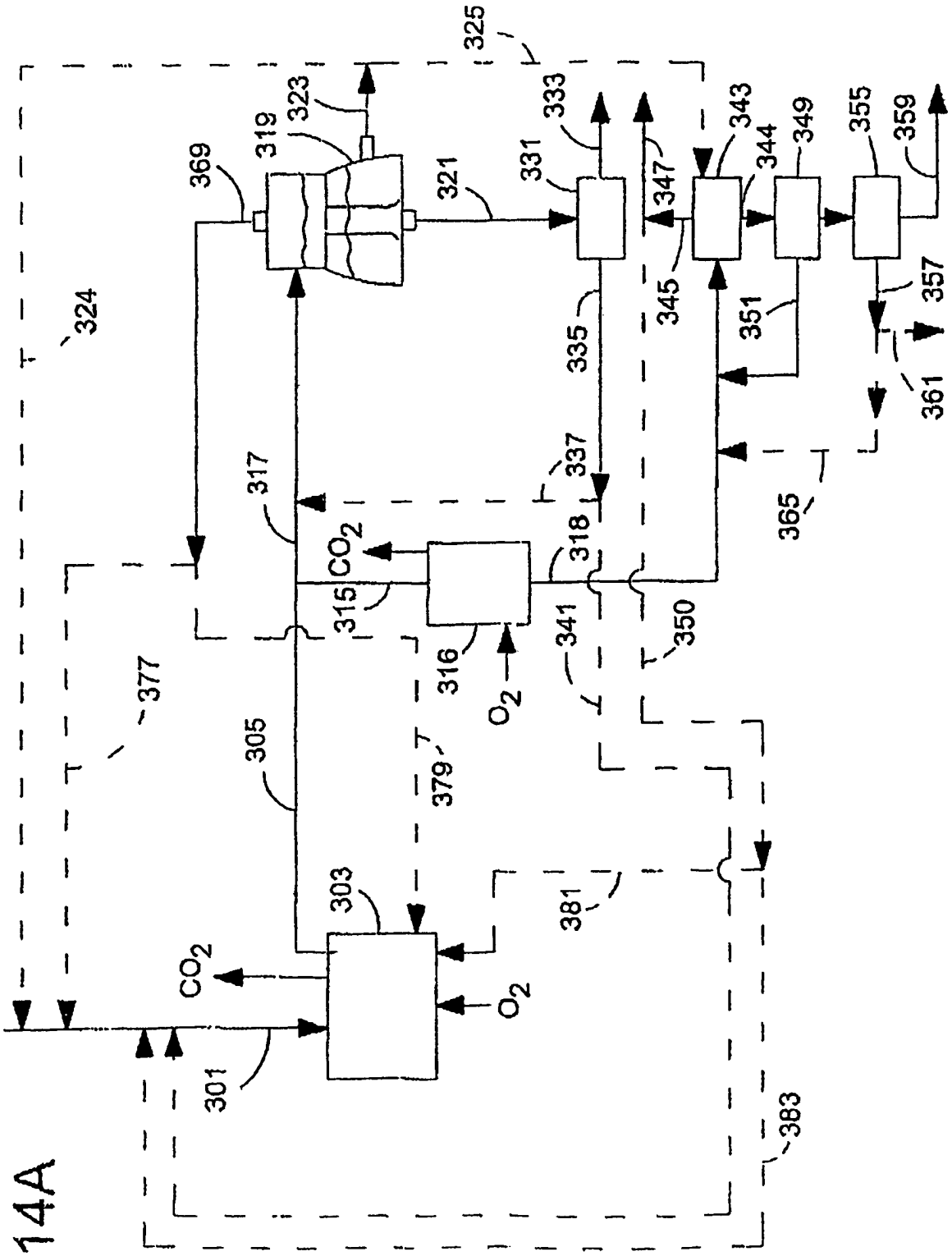

325
323
319
369
321
331
333
347
343
344
349
355
359
324
345
351
357
335
361
337
365
317
318
CO_2
315
316
341
350
O_2
377
305
379
303
381
CO_2
O_2
301
383

FIG. 14A

FIG. 15

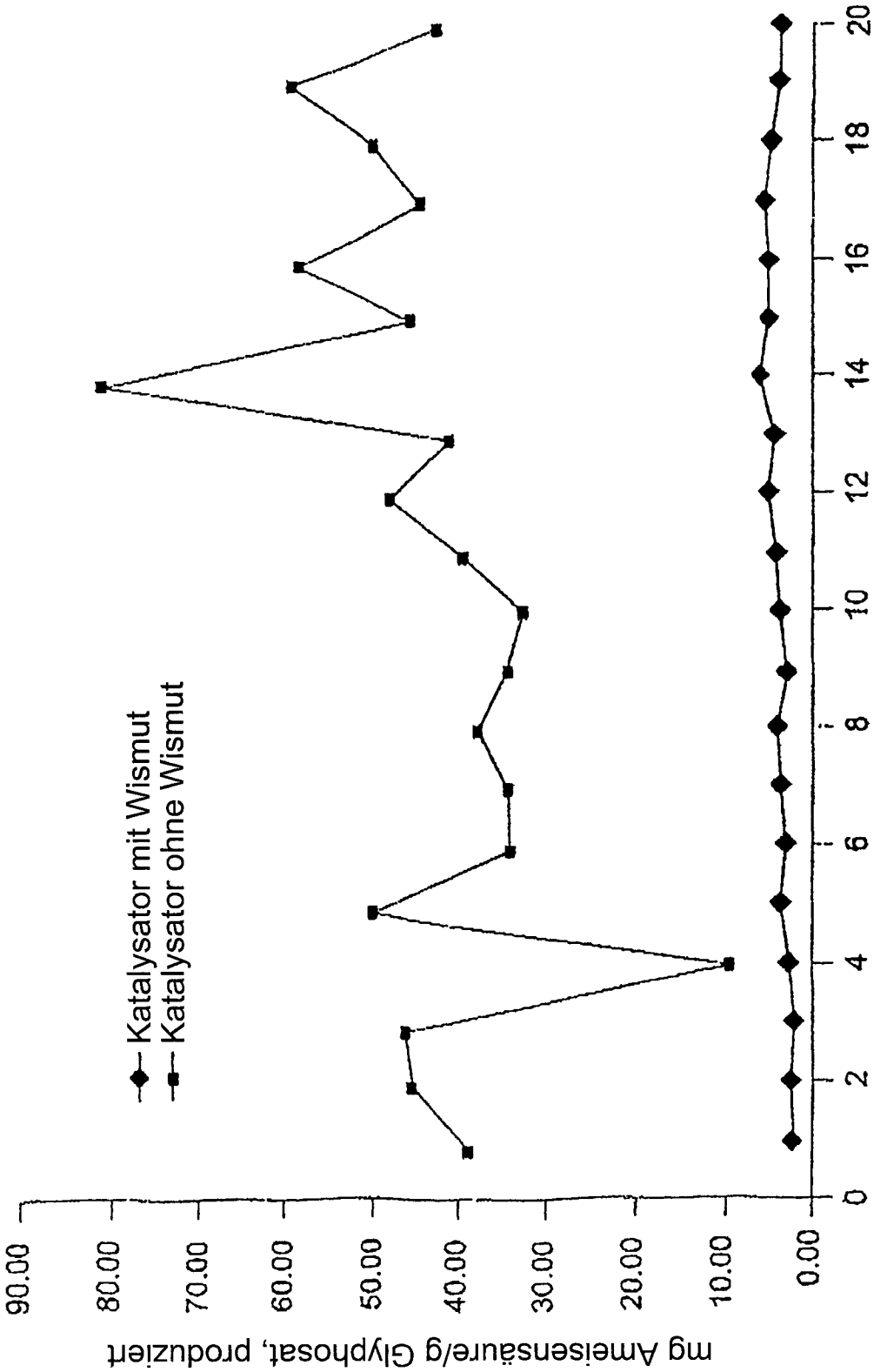

Katalysator mit Wismut
Katalysator ohne Wismut
mg Ameisensäure/g Glyphosat, produziert
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
i

FIG. 16

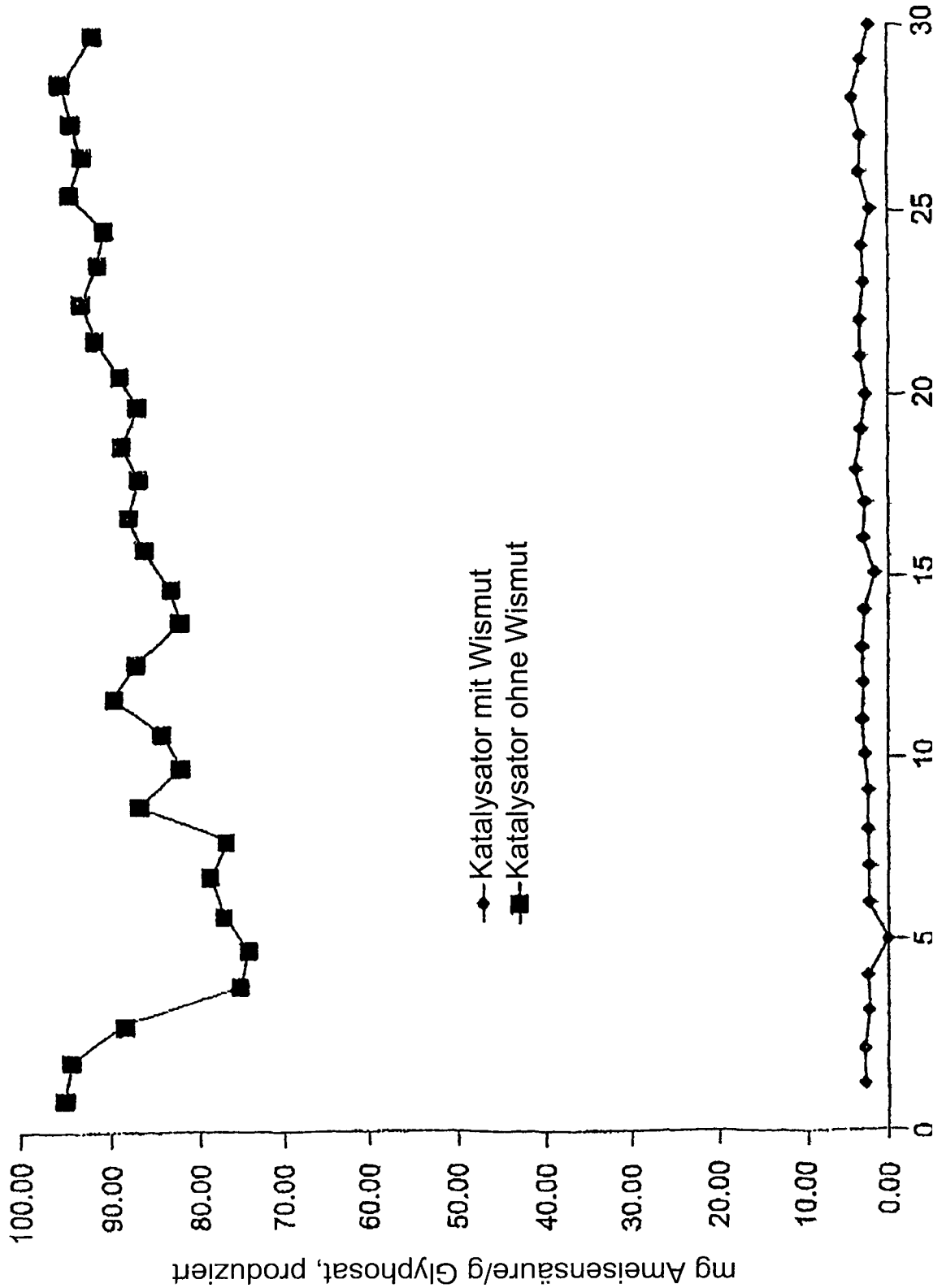

mg Ameisensäure/g Glyphosat, produziert
100.00
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
0
5
10
15
20
25
30
Katalysator mit Wismut
Katalysator ohne Wismut

FIG. 17

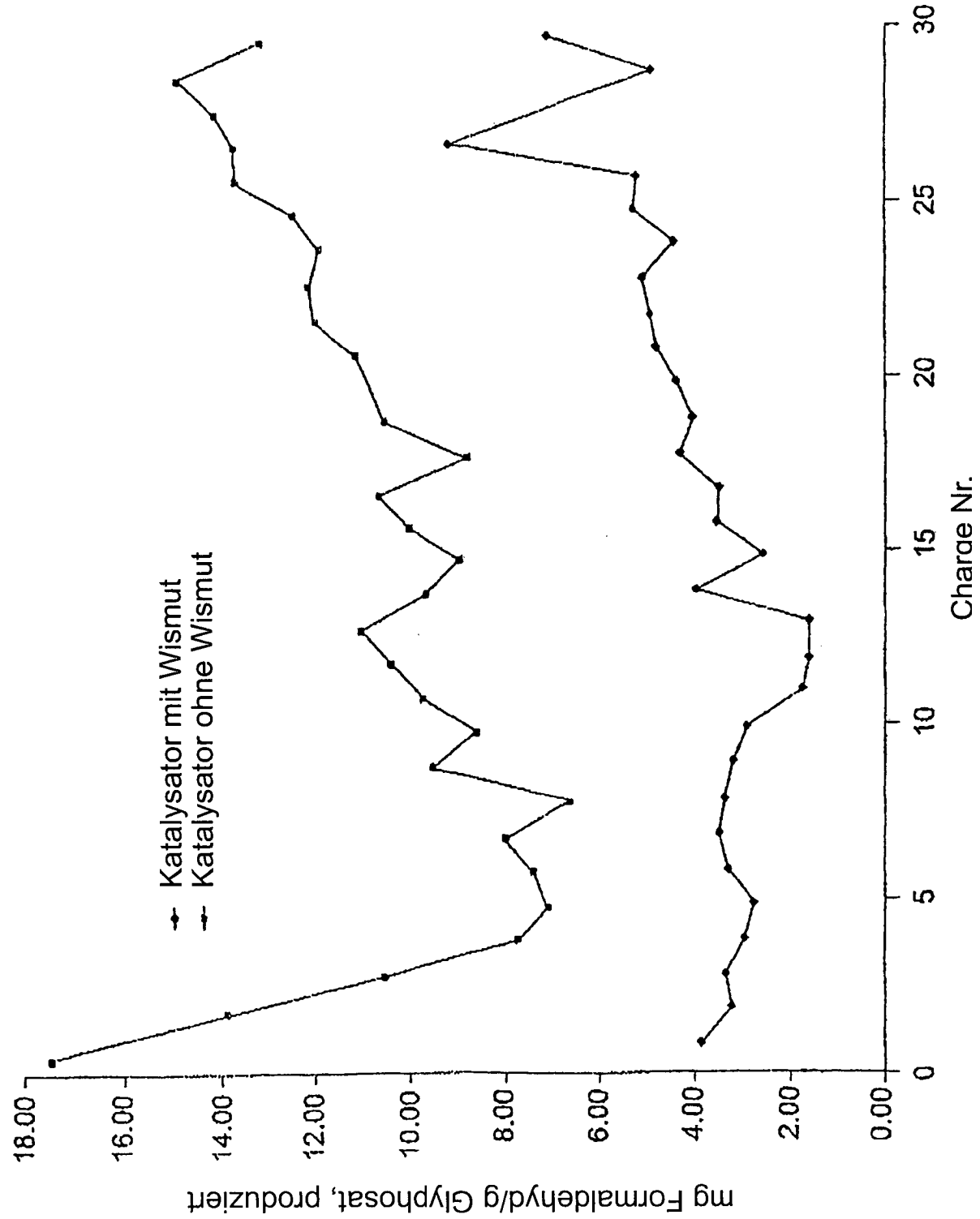

Katalysator mit Wismut
Katalysator ohne Wismut
mg Formaldehyd/g Glyphosat, produziert
18.00
16.00
14.00
12.00
10.00
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
0
5
10
15
20
25
30
Charge Nr.

FIG. 18

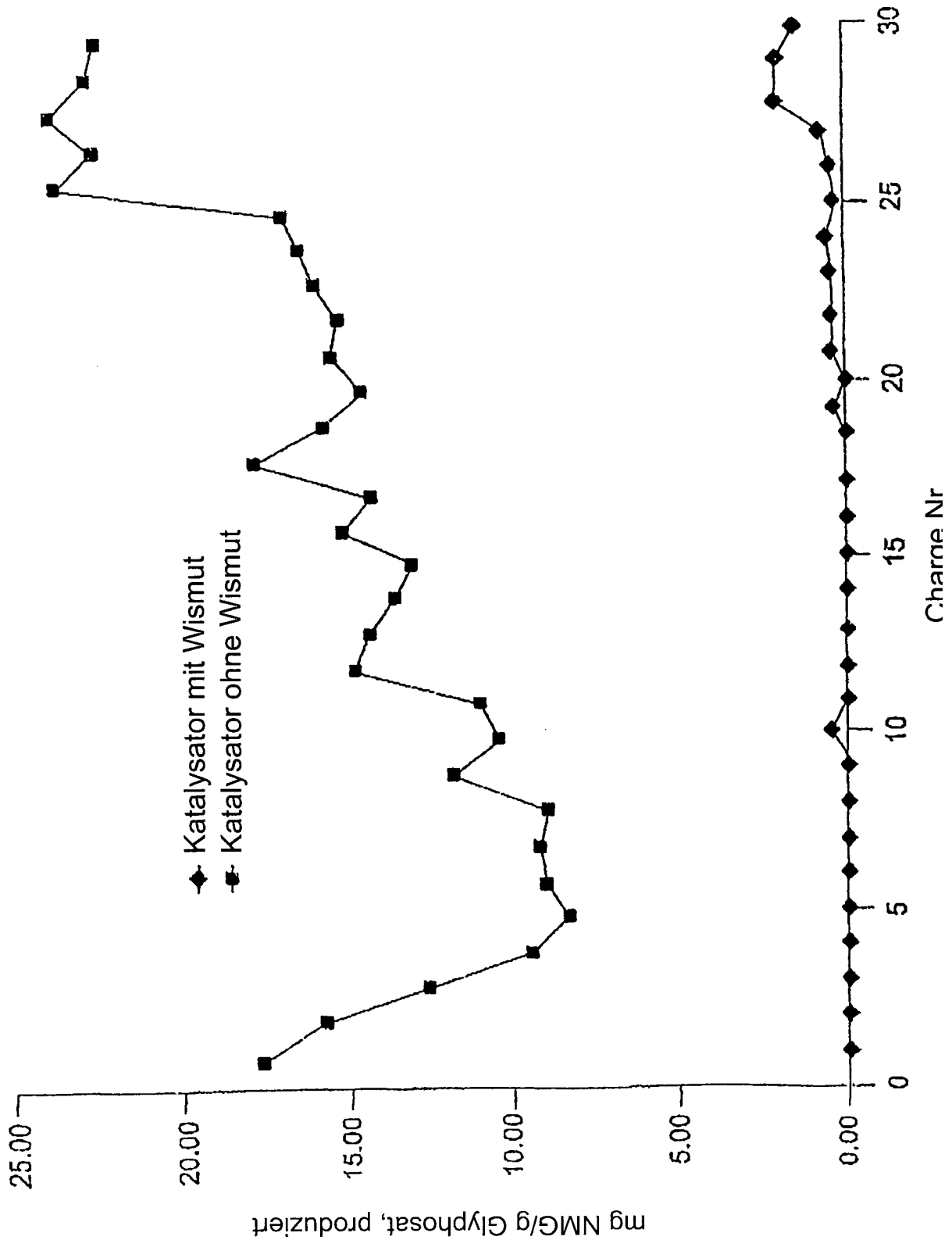

Katalysator mit Wismut
Katalysator ohne Wismut
mg NMG/g Glyphosat, produziert
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
0
5
10
15
20
25
30
Charge Nr

FIG. 19

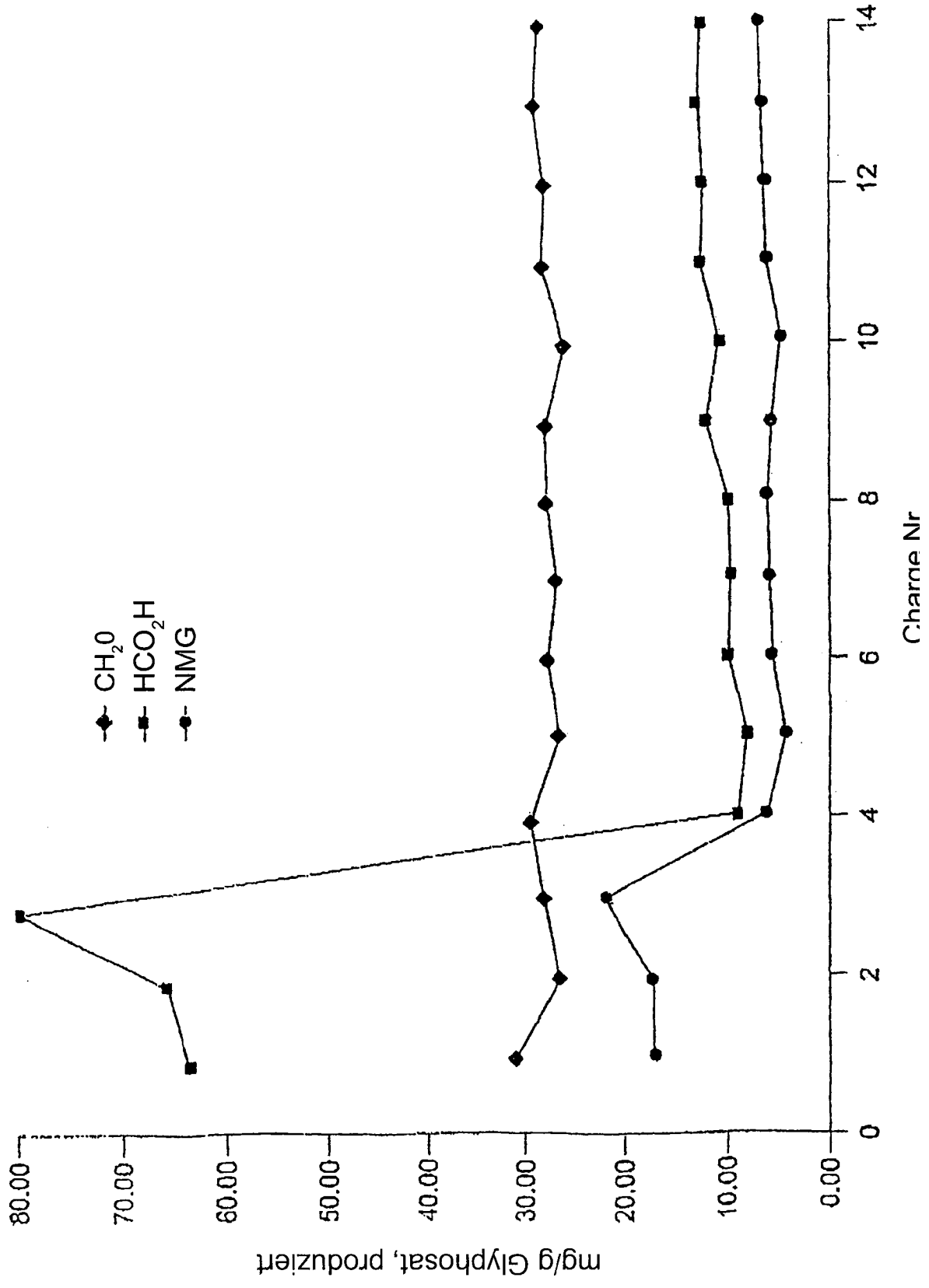

mg/g Glyphosat, produziert
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
0
2
4
6
8
10
12
14
Charge Nr
CH_2O
HCO_2H
NMG

FIG. 20

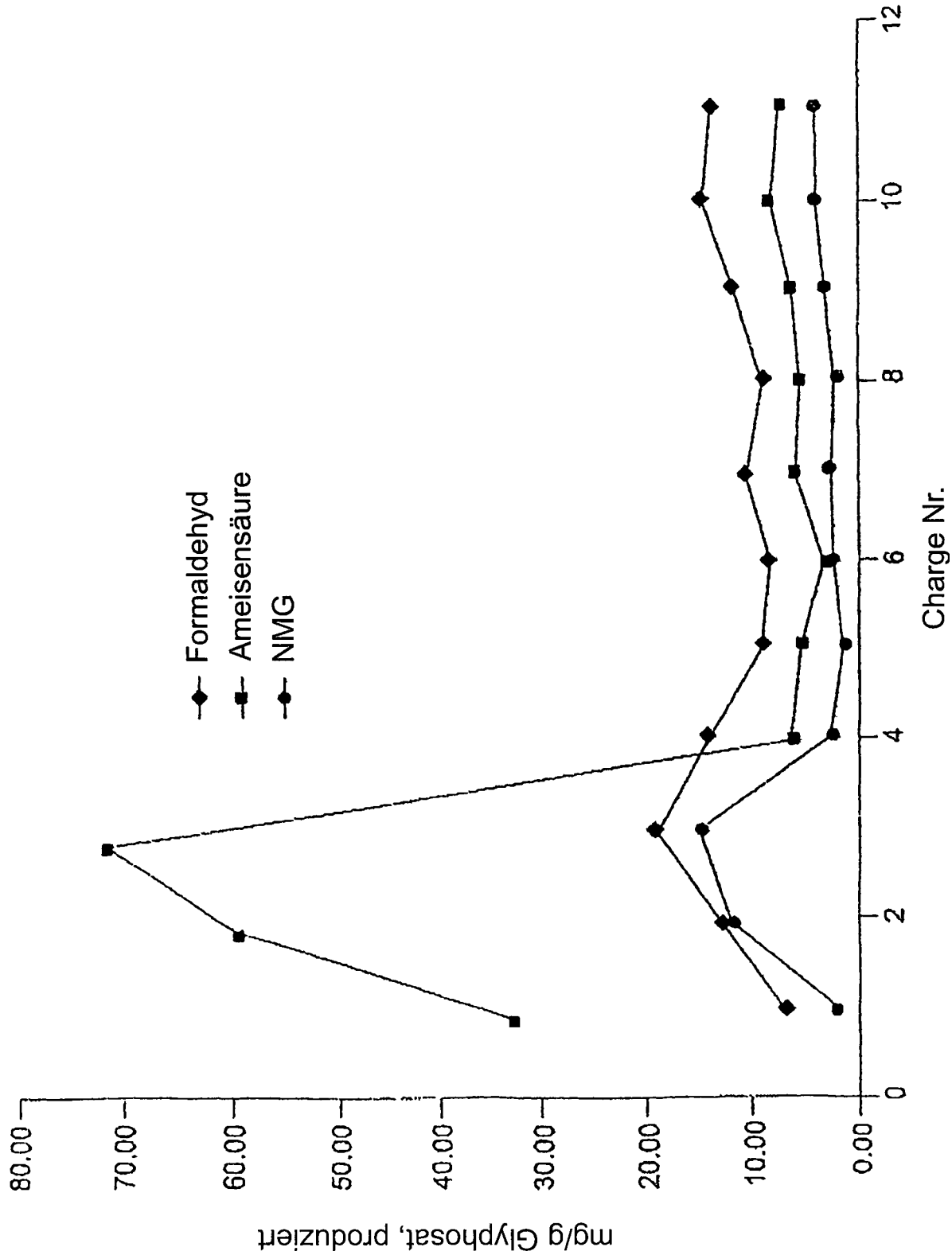

Formaldehyd
Ameisensäure
NMG
mg/g Glyphosat, produziert
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
0
2
4
6
8
10
12
Charge Nr.

FIG. 21

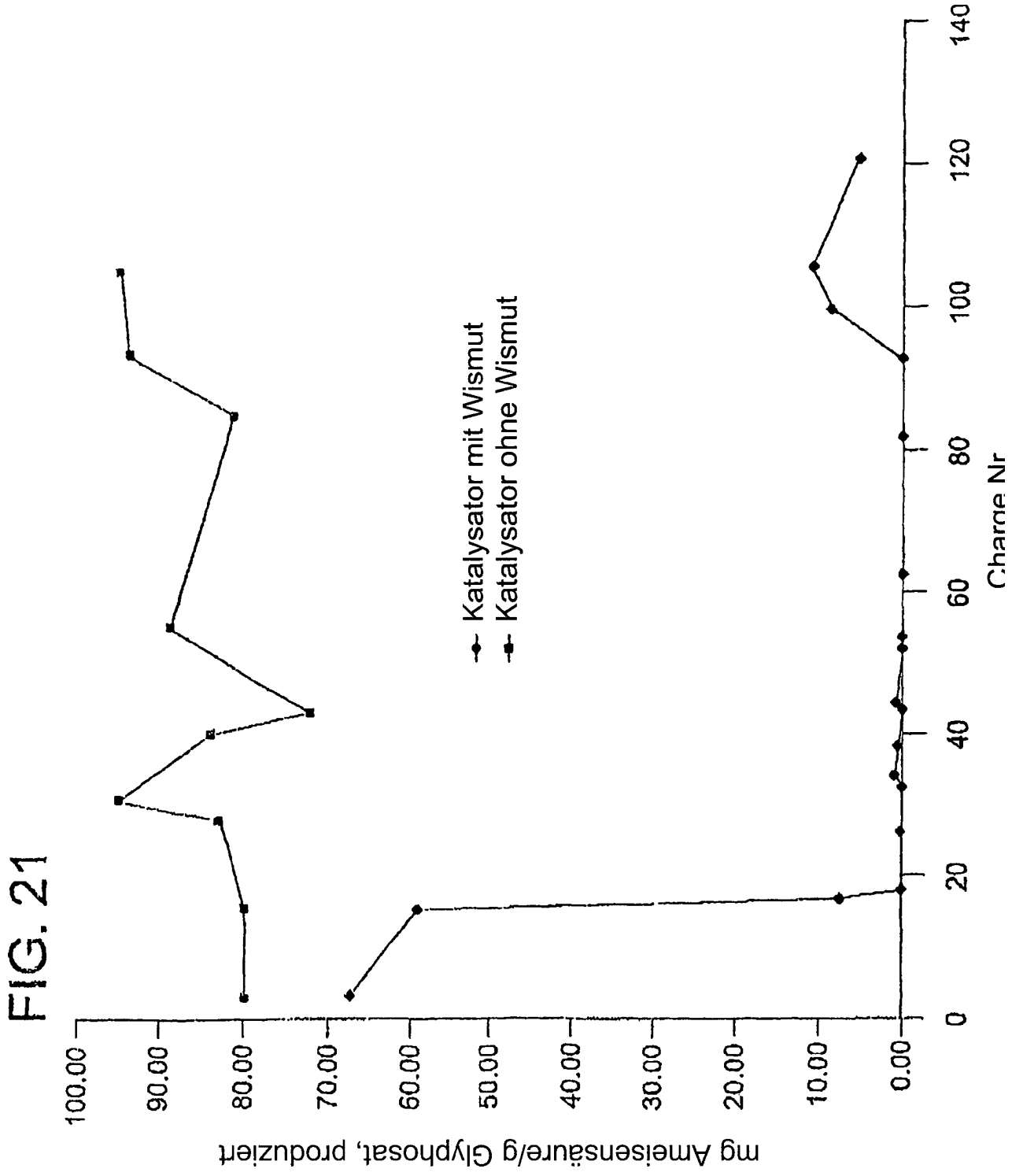

mg Ameisensäure/g Glyphosat, produziert
100.00
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
0
20
40
60
80
100
120
140
Charge Nr
Katalysator mit Wismut
Katalysator ohne Wismut

FIG. 22

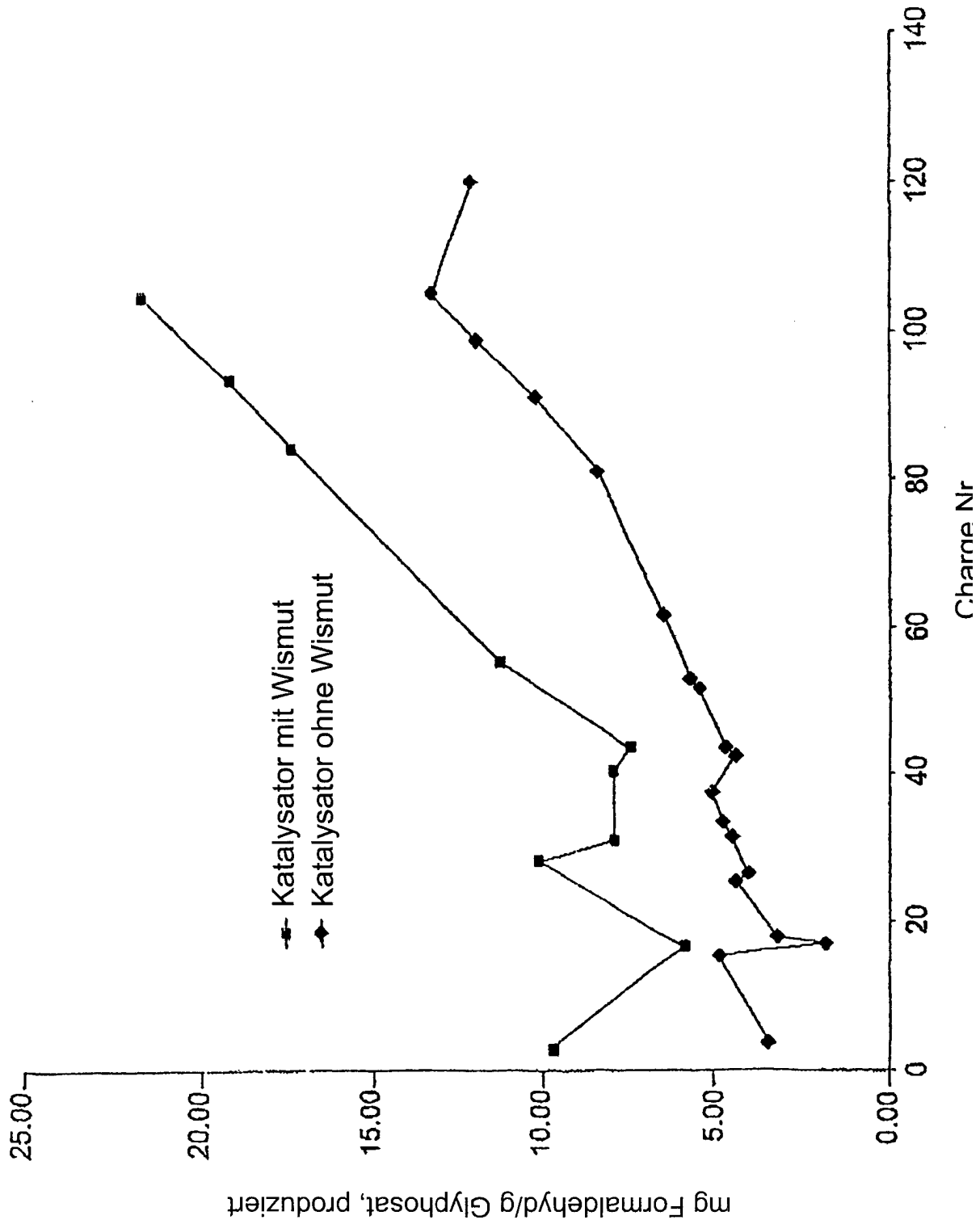

Katalysator mit Wismut
Katalysator ohne Wismut
mg Formaldehyd/g Glyphosat, produziert
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
0
20
40
60
80
100
120
140
Charge Nr

FIG. 23

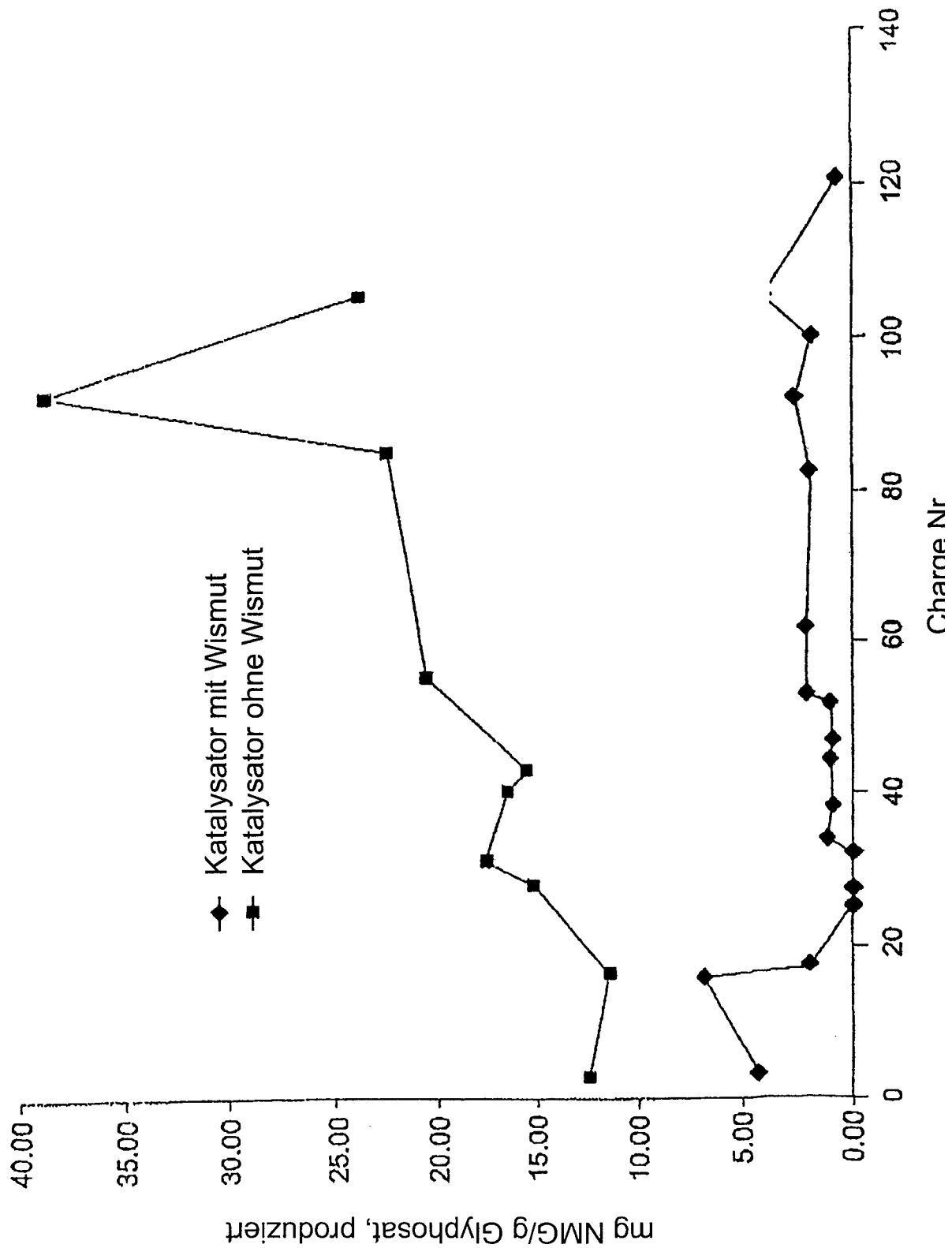

Katalysator mit Wismut
Katalysator ohne Wismut
mg NMG/g Glyphosat, produziert
40.00
35.00
30.00
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
0
20
40
60
80
100
120
140
Charge Nr

FIG. 24

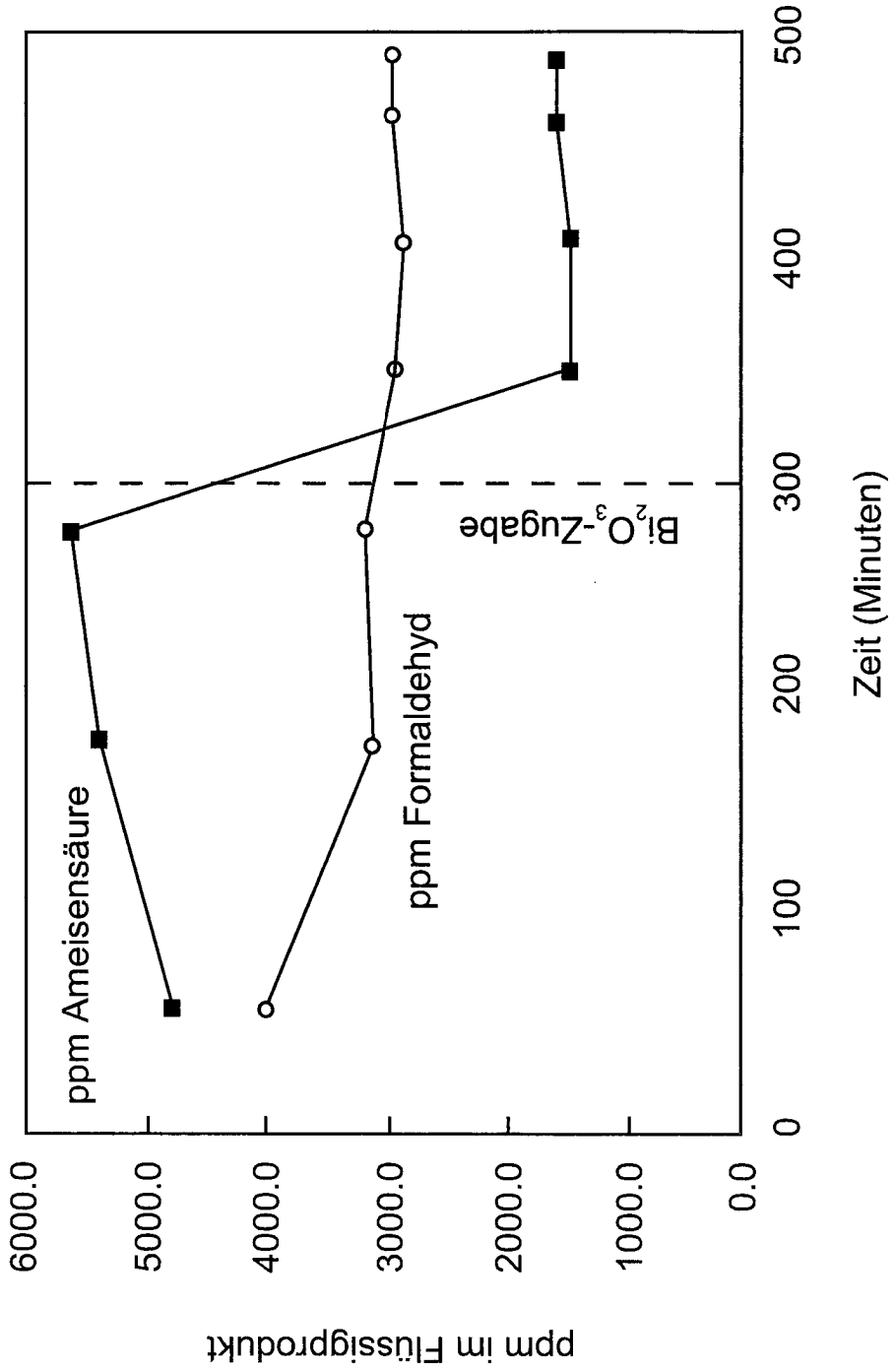

ppm im Flüssigprodukt
6000.0
5000.0
4000.0
3000.0
2000.0
1000.0
0.0
0
100
200
300
400
500
Zeit (Minuten)
ppm Ameisensäure
ppm Formaldehyd
Bi2O3-Zugabe

FIG. 25

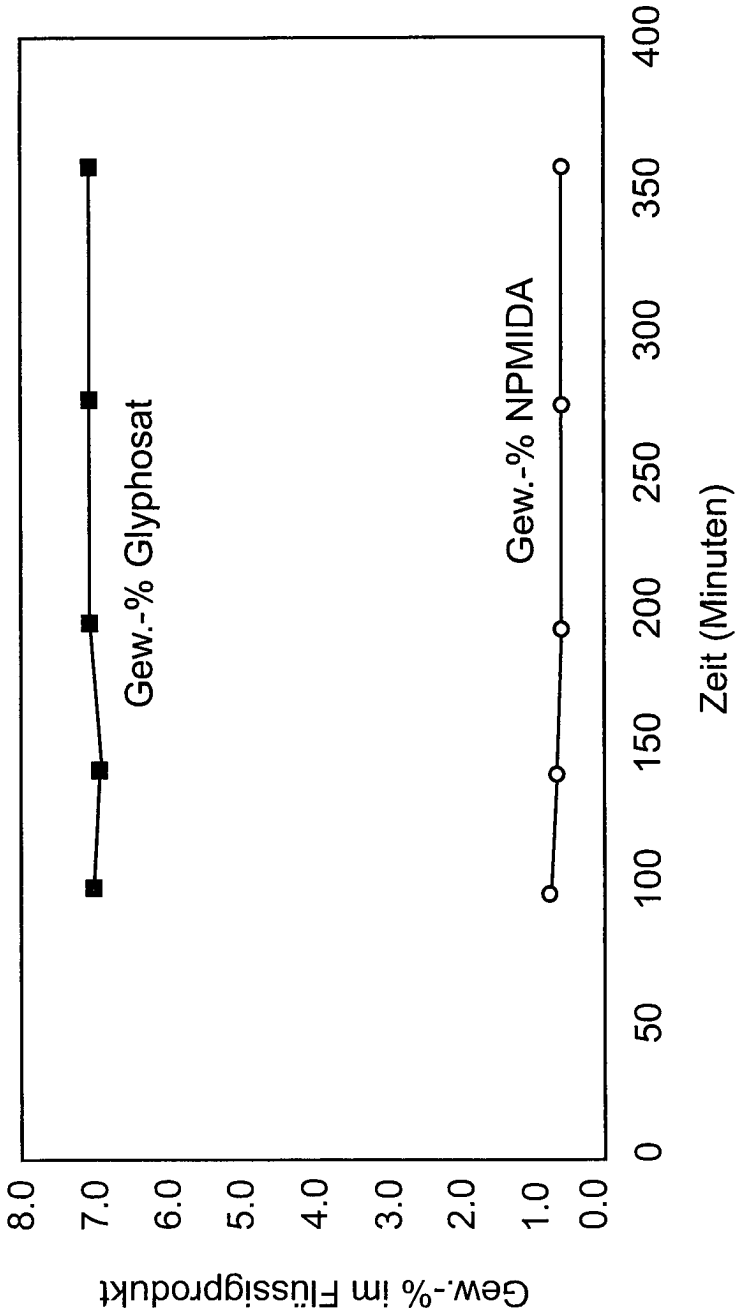

Gew.-% im Flüssigprodukt
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Zeit (Minuten)
Gew.-% Glyphosat
Gew.-% NPMIDA

FIG. 26

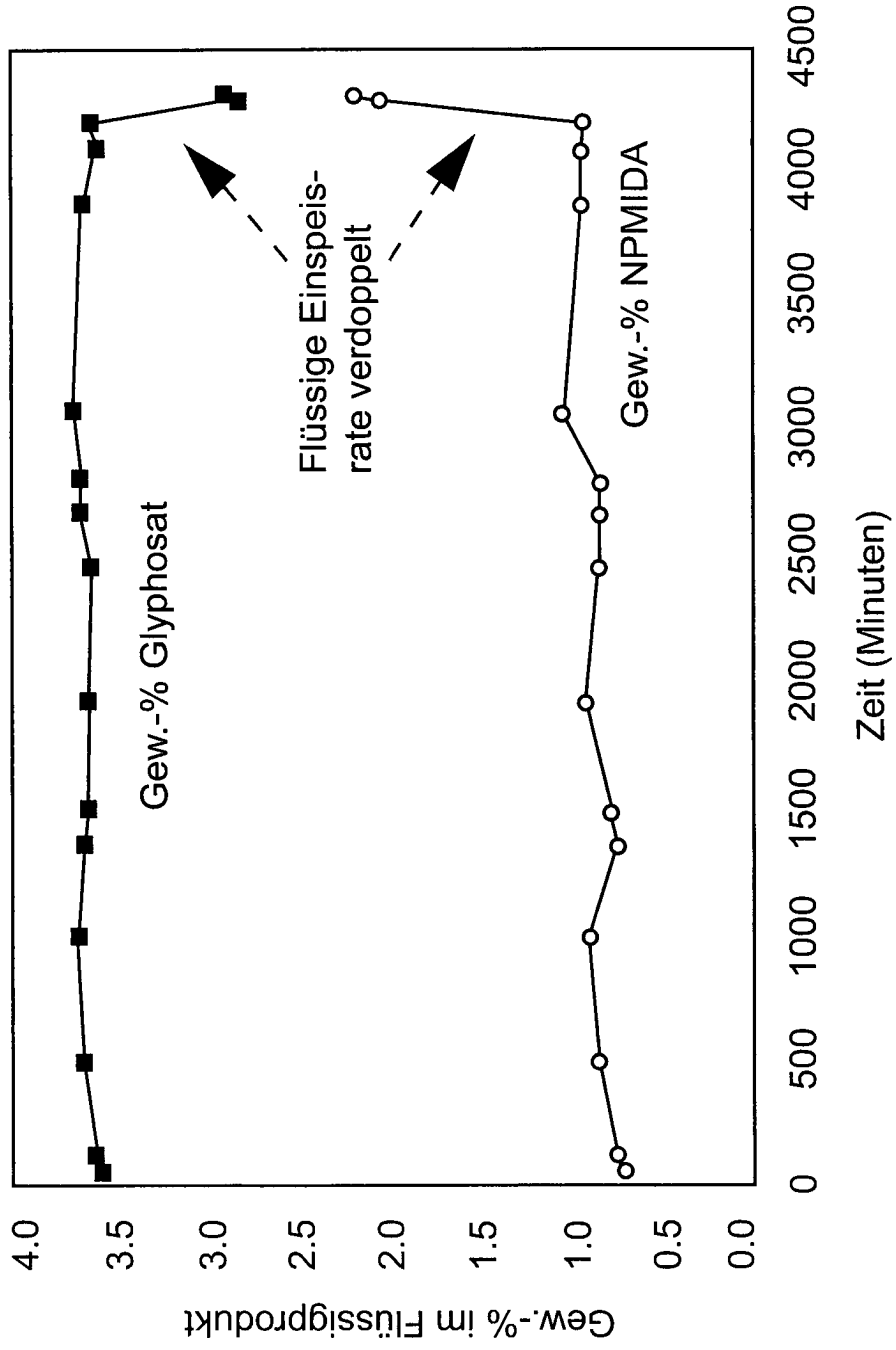

Gew.-% im Flüssigprodukt
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
Zeit (Minuten)
Gew.-% Glyphosat
Gew.-% NPMIDA
Flüssige Einspeis-
rate verdoppelt

FIG. 27

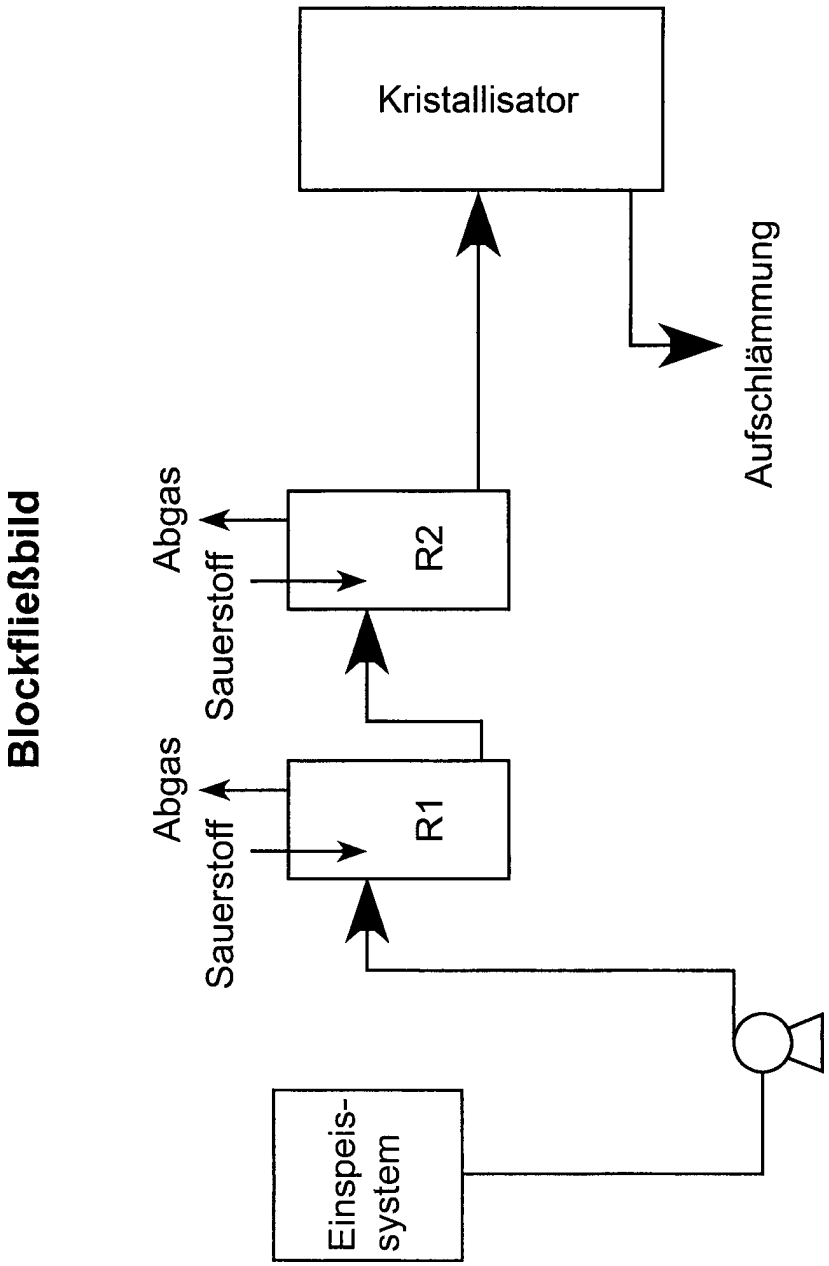
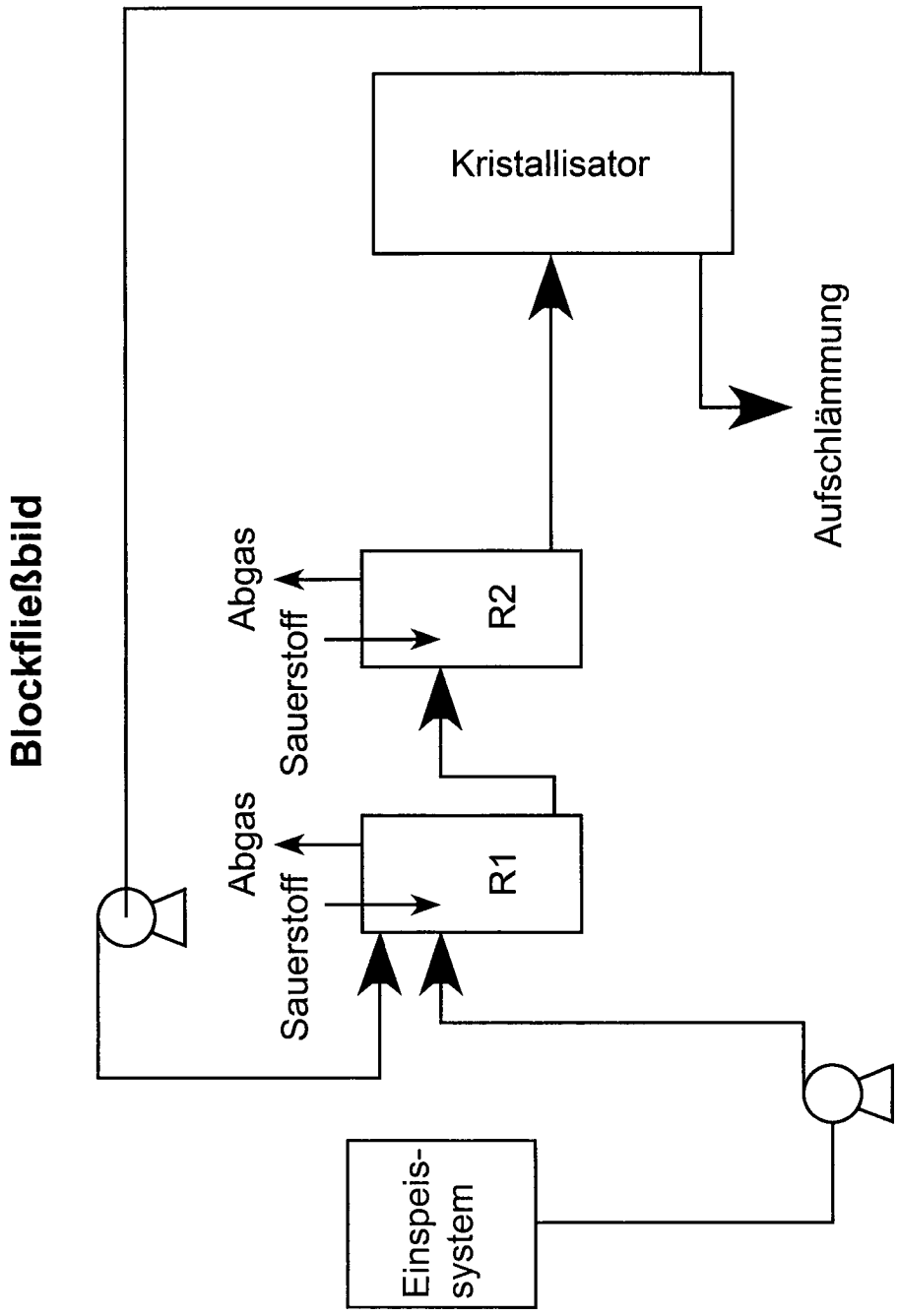

Blockfließbild
Kristallisator
Aufschlämmung
Abgas
Sauerstoff
R2
Abgas
Sauerstoff
R1
Einspeis-
system

FIG. 28


Blockfließbild
Kristallisator
Aufschlämmung
Abgas
Sauerstoff
R2
Abgas
Sauerstoff
R1
Einspeis-
system

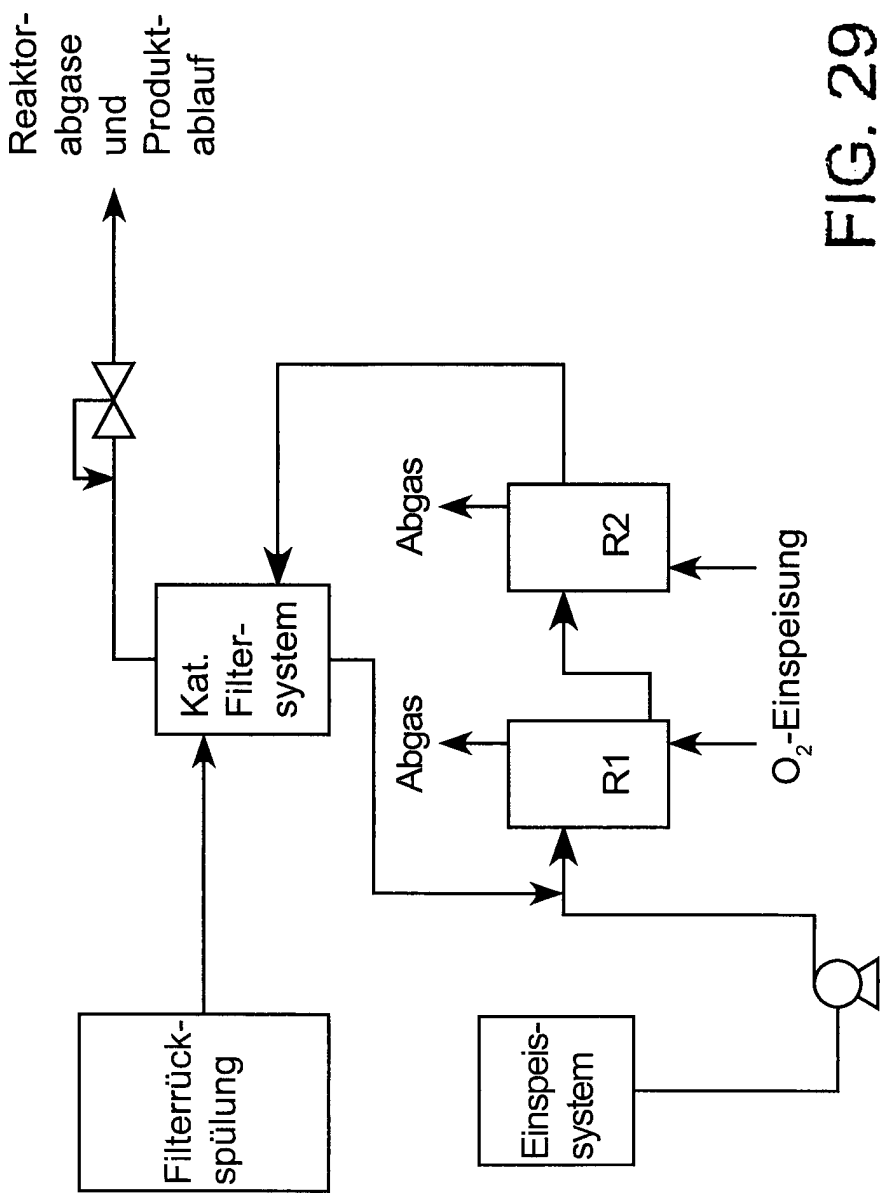

Reaktor-abgase und Produkt-ablauf
Kat. Filter-system
Abgas
R2
Abgas
R1
O_2-Einspeisung
Filterrück-spülung
Einspeis-system

FIG. 29

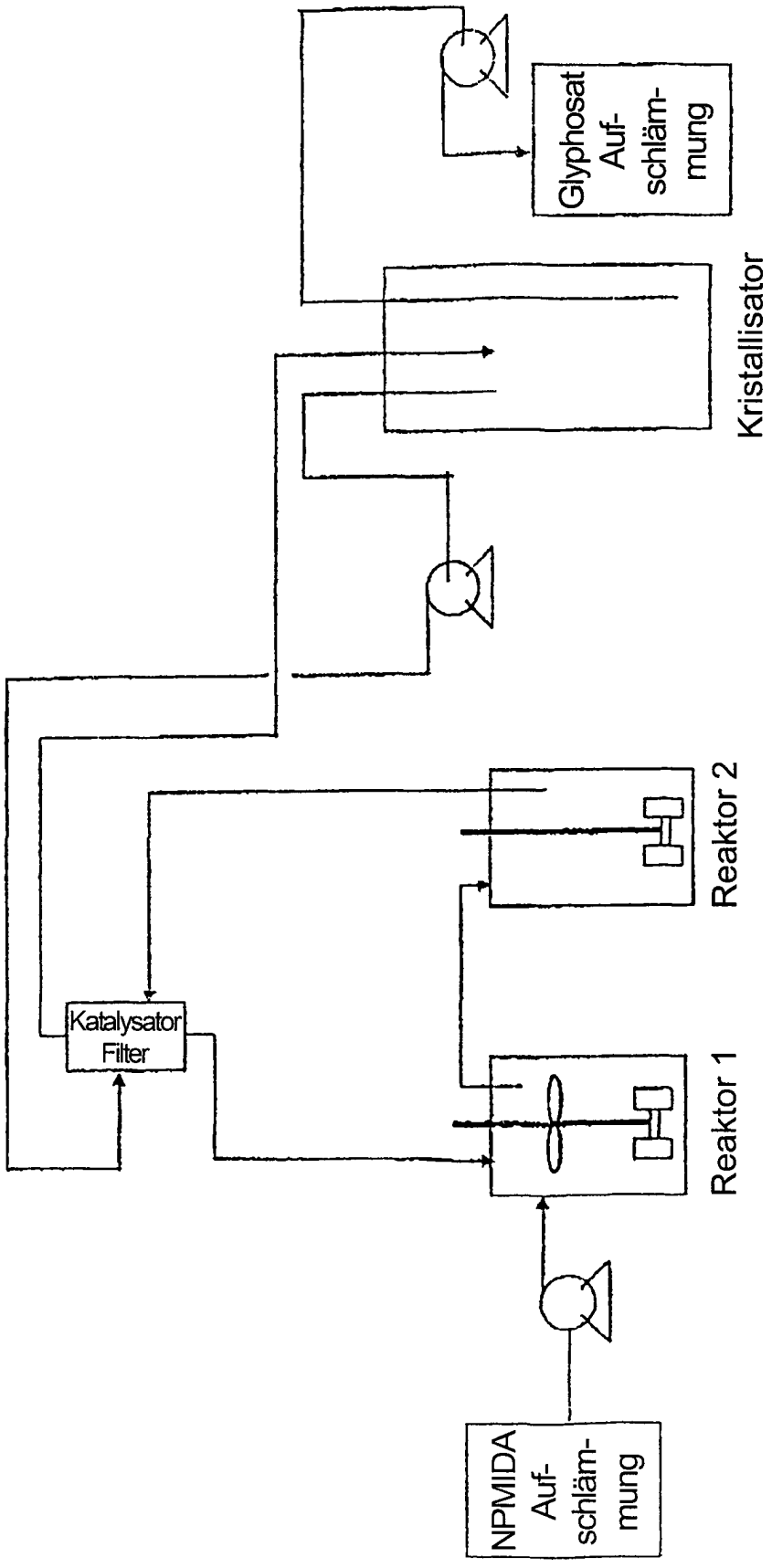

Glyphosat Auf-schläm-mung
Kristallisator
Reaktor 2
Katalysator Filter
Reaktor 1
NPMIDA Auf-schläm-mung

FIG. 30

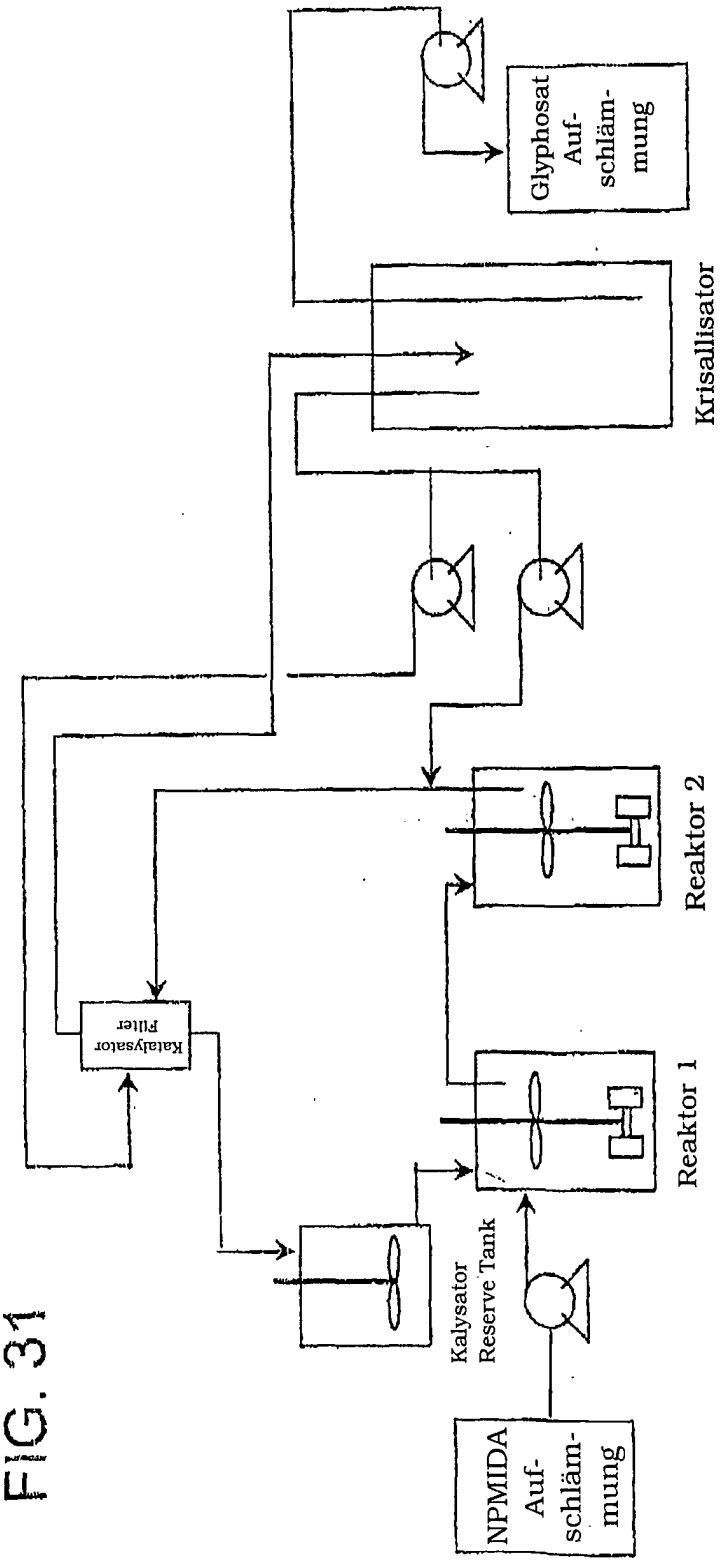

Glyphosat Auf-schläm-mung
Krisallisator
Reaktor 2
Reaktor 1
Katalysator Filter
Kalysator Reserve Tank
NPMIDA Auf-schläm-mung

FIG. 31