



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 301 897**

(51) Int. Cl.:
C07F 9/38 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04012864 .7**

(86) Fecha de presentación : **21.12.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1505071**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

(54) Título: **Uso de un promotor suplementario junto con un catalizador que contiene un metal noble, con soporte de carbón, en reacciones de oxidación en fase líquida.**

(30) Prioridad: **21.12.1999 US 171313 P**

(73) Titular/es: **Monsanto Technology L.L.C.**
800 North Lindbergh Boulevard
St. Louis, Missouri 63167, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

(72) Inventor/es: **Ebner, Jerry, R.;**
Woods, Anthony;
Wan, Kam-to;
Leiber, Mark, A. y
Rogers, Peter, E.

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un promotor suplementario junto con un catalizador que contiene un metal noble, con soporte de carbón, en reacciones de oxidación en fase líquida.

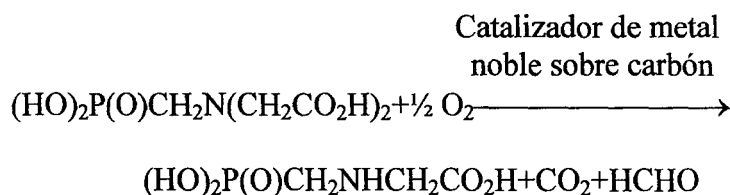
Campo de la invención

Esta invención se refiere a procedimientos de oxidación en fase líquida en los que se oxida el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ("PMIDA") o una de sus sales para formar N-(fosfonometil)glicina (también conocida en la industria química agrícola como "glifosato") o una de sus sales usando un catalizador que contiene un metal noble, con soporte de carbón (en particular un catalizador muy reducido) junto con un promotor suplementario (por ejemplo, bismuto o telurio).

Antecedentes de la invención

La N-(fosfonometil)glicina es descrita en la patente U.S. n°. 3.799.758, expedida a Franz. La N-(fosfonometil)glicina y sus sales se aplican convenientemente como un herbicida postemergente en formulación acuosa. El glifosato es un herbicida de amplio espectro muy eficaz y comercialmente importante, útil para matar o controlar el crecimiento de una amplia variedad de plantas, incluidas semillas de germinación, plantas emergentes, vegetación en maduración y ya establecida, vegetación y de madera y plantas acuáticas.

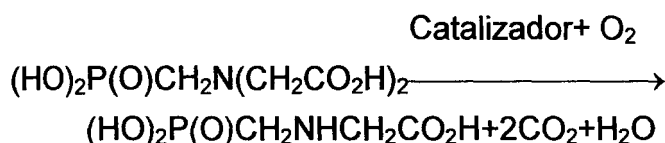
En la técnica se conocen varios procedimientos para producir N-(fosfonometil)glicina. Franz (patente U.S. n°. 3.950.402) describe que la N-(fosfonometil)glicina se puede preparar por escisión oxidante en fase líquida de PMIDA con oxígeno en presencia de un catalizador que comprende un metal noble depositado sobre un soporte de carbón activo:



Típicamente se forman otros subproductos tales como ácido fórmico (HCO_2H), que se forma por oxidación del subproducto formaldehído; y el ácido aminometilfosfónico ("AMPA") que se forma por oxidación de la N-(fosfonometil)glicina. Aunque el procedimiento de Franz produce un rendimiento y una pureza aceptables de la N-(fosfonometil)glicina, hay unas pérdidas altas del metal noble, muy costoso, por incorporarse a la solución de reacción (lixiviación) dado que, en las condiciones de reacción, parte del metal noble se oxida a una forma más soluble y el PMIDA y la N-(fosfonometil)glicina actúan como ligandos, lo que solubiliza el metal noble.

En la patente U.S. n°. 3.969.398, Hershman describe que se puede usar carbón activo solo, sin la presencia de un metal noble, para realizar la escisión oxidante de PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina. En la patente U.S. n°. 4.624.937, Chou indica además que la actividad del catalizador descrito por Hershman puede intensificarse eliminando los óxidos de la superficie del catalizador de carbón antes de usarlo en la reacción de oxidación. Véase también la patente U.S. n°. 4.696.772 que proporciona una discusión separada de Chou en cuanto al aumento de la actividad del catalizador de carbón por la eliminación de óxidos de la superficie del catalizador de carbón. Aunque, obviamente, estos procedimientos no adolecen de la lixiviación del metal noble, tienden a producir concentraciones más altas de subproducto ácido fórmico y formaldehído cuando se usan para realizar la escisión oxidante del ácido N-(fosfonometiliminodiacético). Estos subproductos son particularmente indeseables porque reaccionan con la N-(fosfonometil)glicina para producir subproductos no deseados [principalmente N-metil-N-(fosfonometil)glicina, denominada a veces "NMG"] que reducen el rendimiento en N-(fosfonometil)glicina. Además, el subproducto formaldehído en sí es indeseable por su potencial toxicidad. Véase Smith, patente U.S. n°. 5.606.107.

Se ha sugerido por tanto, óptimamente, que el ácido fórmico y el formaldehído se pueden oxidar simultáneamente a dióxido de carbono y agua a medida que el PMIDA se oxida a N-(fosfonometil)glicina en un único reactor, resultando así la siguiente reacción neta:



Como las referencias anteriores sugieren, un procedimiento así requiere la presencia de carbón (que principalmente efectúa la oxidación de PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina y formaldehído) y un metal noble (que principal-

mente efectúa la oxidación de formaldehído y ácido fórmico para formar dióxido de carbono y agua). Sin embargo, intentos anteriores para desarrollar un catalizador estable para este proceso de oxidación no han sido enteramente satisfactorios.

5 Al igual que Franz, Ramon y otros (patente U.S. nº. 5.179.228) describen el uso de un metal noble depositado sobre la superficie de un soporte de carbón. Para reducir el problema de la lixiviación (que Ramon y otros señalan que puede conducir a una pérdida de 30% del metal noble por ciclo), Ramon y otros describen purgar la mezcla de reacción con nitrógeno a presión después de finalizada la reacción de oxidación para causar el redepósito del metal noble sobre la superficie del soporte de carbón. De acuerdo con Ramon y otros, la purga con nitrógeno reduce la
10 pérdida de metal noble a menos de 1%. Todavía, la cantidad de la pérdida de metal noble por este procedimiento sigue siendo inaceptable. Además, el redepósito del metal noble puede conducir a una pérdida de la superficie del metal noble lo que, a su vez, hace que disminuya la actividad del catalizador.

Usando un enfoque diferente, Felthouse (patente U.S. nº. 4.582.650) describe el uso de dos catalizadores: (i) un
15 carbón activo para efectuar la oxidación de PMIDA en N-(fosfonometil)glicina, y (ii) un cocatalizador para efectuar concurrentemente la oxidación de formaldehído en dióxido de carbono y agua. El cocatalizador está constituido por un soporte de aluminosilicato que tiene un metal noble situado dentro de sus poros. Los poros son de un tamaño tal que excluyen la N-(fosfonometil)glicina y, por ello, evitan que el metal noble del cocatalizador sea envenenado por la N-(fosfonometil)glicina. De acuerdo con Felthouse, el uso conjunto de estos dos catalizadores permite la oxidación
20 simultánea de PMIDA a N-(fosfonometil)glicina y del formaldehído a dióxido de carbono y agua. Este enfoque, sin embargo, adolece de varias desventajas: (1) es difícil recuperar el costoso metal noble del soporte de aluminosilicato para su reutilización; (2) es difícil diseñar los dos catalizadores de manera que casen las velocidades de ambos, y (3) el soporte de carbón, que no tiene metal noble depositado sobre su superficie, tiende a desactivarse a una velocidad que puede ser de más de 10% por ciclo.

25 En el documento PCT/US99/03402, Ebner y otros describen un procedimiento de reacción para producir compuestos de N-(fosfonometil)glicina a partir de compuestos de PMIDA utilizando un catalizador de un metal noble muy reducido, con soporte de carbón, que presenta una mejorada resistencia a la lixiviación del metal noble y una destrucción incrementada de subproductos no deseados (por ejemplo, formaldehído). Este procedimiento de reacción, por
30 otra parte, típicamente no elimina la totalidad de los subproductos formaldehído y ácido fórmico y, consecuentemente, no elimina todo el subproducto N-metil-N-(fosfonometil)glicina.

35 Sigue habiendo, así, necesidad de un procedimiento de reacción mejorado para oxidar PMIDA a N-(fosfonometil)glicina usando un catalizador que tenga resistencia a la lixiviación del metal noble y una oxidación incrementada del ácido fórmico a dióxido de carbono y agua (esto es, una actividad intensificada del ácido fórmico y el formaldehído).

Si bien se han mencionado ya antes los inconvenientes del procedimiento del documento US-A-3 950 402, el documento US-A-5 606 107 mencionado antes describe un procedimiento para destruir formaldehído y/o ácido fórmico en una corriente orgánica acuosa de desecho poniendo en contacto la corriente con un catalizador de un metal precioso sobre soporte y haciendo pasar aire u oxígeno molecular a través de la solución. Se dice que el procedimiento es adecuado para tratar corrientes acuosas de desecho de la fabricación de glifosato.

Esta invención proporciona en parte un procedimiento mejorado para la preparación de N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales, procedimiento que comprende:

45 oxidar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales en un medio de reacción acuoso en presencia de un catalizador de oxidación que comprende un metal noble soportado por carbón, produciéndose una mezcla acuosa de reacción que comprende N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales, ácido fórmico o formaldehído;

50 separar el catalizador de oxidación de la mencionada mezcla de reacción para obtener un filtrado que comprende N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales, ácido fórmico o formaldehído;

evaporar agua, ácido fórmico o formaldehído del mencionado filtrado para obtener una corriente de vapor de
55 cabecera,

condensar agua, ácido fórmico o formaldehído de la mencionada corriente de vapor de cabecera y formar una mezcla acuosa de tratamiento que contiene agua, ácido fórmico o formaldehído obtenidos en el condensado;

60 poner en contacto la mencionada mezcla acuosa de tratamiento con un agente oxidante en presencia de un catalizador de un metal noble soportado por carbón y un promotor que comprende un metal eficaz para promover la oxidación de ácido fórmico o formaldehído, con lo que se oxida el ácido fórmico o el formaldehído contenido en la mencionada mezcla de tratamiento, y

65 reciclar el condensado tratado incorporándolo a un medio acuoso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales para que en su posterior oxidación resulte N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales.

Es ventajoso que el metal promotor esté en una superficie del soporte de carbón. Preferiblemente, el metal promotor es hierro.

ES 2 301 897 T3

En una realización preferente, está presente un promotor suplementario en el medio de reacción acuoso en el que el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales se oxida a N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales. Tal metal promotor suplementario puede comprender bismuto o telurio.

- 5 El procedimiento de la invención puede ser tal que la oxidación del ácido fórmico o el formaldehído contenido en el mencionado condensado se realice en presencia de un promotor suplementario. Ventajosamente, el mencionado promotor suplementario comprende bismuto o telurio.

10 Por tanto, en resumen, la presente invención está dirigida a un procedimiento para oxidar ácido fórmico o formaldehído en presencia de un catalizador y un promotor suplementario. Este catalizador comprende un metal noble y un soporte de carbón, siendo la relación en masa del promotor suplementario al catalizador de como mínimo aproximadamente 1:15.000.

Antes de usar el catalizador en la oxidación del sustrato, el catalizador:

- 15 A. comprende un soporte de carbón no grafitico que tiene un metal noble en la superficie del soporte de carbón no grafitico y es identificable por obtenerse no más de aproximadamente 0,7 mmol de monóxido de carbono por gramo de catalizador cuando una muestra seca del catalizador en atmósfera de helio se calienta de aproximadamente 20°C a aproximadamente 900°C a una velocidad de aproximadamente 10°C por minuto y luego a aproximadamente 900°C durante aproximadamente 30 minutos; o
- 20 B. comprende un soporte de carbón no grafitico que tiene un metal noble en la superficie del soporte de carbón no grafitico y un promotor de superficie del catalizador en la superficie del soporte de carbón no grafitico; y es identificable por obtenerse no más de aproximadamente 0,7 mmol de monóxido de carbono por gramo de catalizador cuando una muestra seca del catalizador, después de haber sido calentado a una temperatura de aproximadamente 500°C en atmósfera de hidrógeno y antes de ser expuesto a un oxidante después del calentamiento en la atmósfera de hidrógeno, se calienta en atmósfera de helio desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 900°C a una velocidad de aproximadamente 10°C por minuto y luego a aproximadamente 900°C durante aproximadamente 30 minutos, o
- 25 C. comprende un soporte de carbón no grafitico que tiene un metal noble, carbón y oxígeno en una superficie del carbón no grafitico, siendo la relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno en la superficie de como mínimo aproximadamente 30:1, medida por espectrografía fotoelectrónica de rayos X; o
- 30 D. comprende un soporte de carbón no grafitico que tiene un metal noble, un promotor de superficie del catalizador, carbón y oxígeno en una superficie del soporte de carbón no grafitico; y es identificable por tener una relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno en la superficie de como mínimo aproximadamente 30:1 medida por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X después de calentar el catalizador a aproximadamente 500°C durante aproximadamente 1 hora en atmósfera de hidrógeno y antes de exponer el catalizador a un oxidante después del calentamiento en atmósfera de hidrógeno; o
- 35 E. comprende un soporte de carbón no grafitico que tiene: (i) un metal noble en una superficie del soporte de carbón no grafitico, y (ii) una capa superficial que tiene un espesor de aproximadamente 50 Å medida hacia el interior desde la superficie y que comprende oxígeno y carbón, siendo la relación de átomos de carbón a átomos de oxígeno en la capa superficial de como mínimo aproximadamente 30:1, medida por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X; o
- 40 F. comprende un soporte de carbón no grafitico que tiene: (a) un metal noble y un promotor de superficie del catalizador en una superficie del soporte de carbón no grafitico, y (b) una capa superficial que tiene un espesor de aproximadamente 50 Å medida hacia el interior desde la superficie y que comprende carbón y oxígeno; y es identificable por tener una relación de átomos de carbón a átomos de oxígeno en la capa superficial de como mínimo aproximadamente 30:1, medida por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X después de haber calentado el catalizador a una temperatura de aproximadamente 500°C durante aproximadamente 1 hora en atmósfera de hidrógeno y antes de exponer el catalizador a un oxidante después de calentarlo en atmósfera de hidrógeno;
- 45 G. se forma por un procedimiento que comprende depositar un metal noble en la superficie de un soporte de carbón no grafitico y calentar luego la superficie a una temperatura de como mínimo aproximadamente 400°C, en el que, antes de depositar el metal noble, la relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno en la superficie de carbón no grafitico es de como mínimo aproximadamente 20:1, medida por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X; o
- 50 H. se forma por un procedimiento que comprende depositar un metal noble en la superficie de un soporte de carbón y exponer luego la superficie a un medio reductor, en el que, antes de depositar el metal noble, el soporte de carbón tiene átomos de carbono y átomos de oxígeno en la superficie del soporte de carbón en cantidades tales que la relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno en la superficie es de como mínimo aproximadamente 20:1, medida por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X; o
- 55
- 60
- 65

- I. se forma por un procedimiento que comprende depositar un metal noble en la superficie de un soporte de carbón no grafitico y calentar luego la superficie a una temperatura de más de aproximadamente 500°C.

Otros rasgos característicos de esta invención serán evidentes y otros se exponen en lo que sigue.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 presenta un ejemplo de una realización de una reacción por lotes que se puede usar de acuerdo con esta invención.

La Figura 2 presenta un ejemplo de una realización que se puede usar de acuerdo con esta invención para la oxidación de ácido fórmico o formaldehído contenido en una corriente acuosa de desecho generada en la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para preparar N-(fosfonometil)glicina.

La Figura 3 presenta el efecto sobre el perfil de concentración del subproducto ácido fórmico en 20 tandas de reacción causado por la introducción una vez de óxido de bismuto directamente en una mezcla de reacción de oxidación del PMIDA. En este caso, la concentración de catalizador en la mezcla de reacción era de 0,5% en peso y el catalizador contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro.

La Figura 4 presenta el efecto sobre el perfil de concentración del subproducto ácido fórmico en 30 tandas de reacción causado por la introducción una vez de óxido de bismuto directamente en una mezcla de reacción de oxidación del PMIDA. En este caso, la concentración de catalizador en la mezcla de reacción era de 0,75% en peso y el catalizador contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de estaño.

La Figura 5 presenta el efecto sobre el perfil de concentración del subproducto formaldehído en 30 tandas de reacción causado por la introducción una vez de óxido de bismuto directamente en una mezcla de reacción de oxidación del PMIDA. En este caso, la concentración de catalizador en la mezcla de reacción era de 0,75% en peso y el catalizador contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de estaño.

La Figura 6 presenta el efecto sobre el perfil de concentración del subproducto NMG en 30 tandas de reacción causado por la introducción una vez de óxido de bismuto directamente en una mezcla de reacción de oxidación del PMIDA. En este caso, la concentración de catalizador en la mezcla de reacción era de 0,75% en peso y el catalizador contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de estaño.

La Figura 7 presenta el efecto sobre la producción de ácido fórmico, formaldehído y NMG durante una reacción de oxidación de PMIDA causada mezclando óxido de bismuto con un catalizador de oxidación que se había usado en 133 reacciones de oxidación de PMIDA por lotes anteriores. En este caso, el catalizador comprendía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro sobre un soporte de carbón:

La Figura 8 presenta el efecto sobre la producción de ácido fórmico, formaldehído y NMG durante una reacción de oxidación de PMIDA causada mezclando óxido de bismuto con un catalizador de oxidación que se había usado en 30 reacciones anteriores de oxidación de PMIDA por lotes. En este caso, el catalizador comprendía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de estaño sobre un soporte de carbón:

La Figura 9 presenta el efecto sobre el perfil de concentración del subproducto ácido fórmico en 107 tandas de reacción causado por mezclar una vez óxido de bismuto con un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de estaño.

La Figura 10 presenta el efecto sobre el perfil de concentración del subproducto formaldehído en 107 tandas de reacción causado por mezclar una vez de óxido de bismuto con un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de estaño.

La Figura 11 presenta el efecto sobre el perfil de concentración del subproducto NMG en 107 tandas de reacción causado por mezclar una vez de óxido de bismuto con un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de estaño.

La Figura 12 presenta el efecto de dos promotores suplementarios por comparación de las velocidades de oxidación del ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético cuando se usan como promotores suplementarios bismuto frente a bismuto y telurio.

La Figura 13 presenta el efecto de usar dos promotores suplementarios por comparación de la cantidad de platino lixiviado del catalizador cuando se usan como promotores suplementarios bismuto frente a bismuto y telurio.

La Figura 14 presenta el efecto de un promotor suplementario en la oxidación de una corriente acuosa de ácido fórmico y formaldehído por comparación de la actividad de oxidación del ácido fórmico cuando se usa bismuto como promotor suplementario.

La Figura 15 presenta el efecto de un promotor suplementario en la oxidación de una corriente acuosa de ácido fórmico y formaldehído por comparación de la actividad de oxidación del formaldehído cuando se usa bismuto como promotor suplementario.

5 La Figura 16 presenta el efecto de un promotor suplementario en la oxidación de una corriente acuosa de ácido fórmico y formaldehído por comparación de la actividad de oxidación del ácido fórmico cuando se usa telurio como promotor suplementario.

10 La Figura 17 presenta el efecto de un promotor suplementario en la oxidación de una corriente acuosa de ácido fórmico y formaldehído por comparación de la actividad de oxidación del formaldehído cuando se usa telurio como promotor suplementario.

Descripción detallada de realizaciones preferentes

15 A. El catalizador de oxidación

El catalizador usado en la presente invención puede usarse para catalizar reacciones de oxidación en fase líquida (esto es, en solución acuosa o en un disolvente orgánico), especialmente en medios oxidantes ácidos y en presencia de disolventes, reactivos, intermedios o productos que solubilizan los metales nobles. En estas condiciones, el catalizador
20 tiene resistencia a la lixiviación del metal noble desde la superficie del catalizador.

El componente metal noble del catalizador tiene varias funciones. Por ejemplo, el depósito de un metal noble sobre la superficie de un catalizador constituido por sólo un soporte de carbón tiende a reducir la velocidad de desactivación del catalizador. Para ilustrarlo, cuando se prepara N-(fosfonometil)glicina por escisión oxidante en fase líquida de PMIDA con oxígeno en presencia de un soporte de carbón activo sin un metal noble, se encuentra que el carbón
25 activo se desactiva en un 10% por ciclo o más. Se cree, sin que ello signifique un condicionamiento por teoría alguna, que la desactivación del carbón activo se debe a que la superficie del carbón activo se oxida en las condiciones de reacción. Véase Chou, patente U.S. nº. 4.624.937. Véase también Chou, patente U.S. nº. 4.696.772, que contiene una discusión separada en cuanto a la desactivación del carbón activo por oxidación de la superficie del carbón. Sin
30 embargo, en presencia del metal noble, disminuye la velocidad de desactivación. Se cree que el metal noble puede reaccionar con el oxidante a una velocidad mayor que la superficie del carbón activo y, así, preferentemente elimina el oxidante de la solución antes de que se produzca una extensa oxidación de la superficie de carbón. Además, a diferencia de muchas especies de óxido que se forman en las superficies de carbón activo y requieren un tratamiento a alta temperatura para ser reducidas, las especies de óxido que se forman en la superficie de un metal noble típicamente
35 son reducidas fácilmente por los agentes reductores presentes o añadidos en la mezcla de reacción (por ejemplo, el fragmento escindido de amina, formaldehído, ácido fórmico, H₂, etc.), con lo que la superficie del metal noble queda en estado reducido. De esta manera, el catalizador de esta invención presenta ventajosamente una vida significativamente más larga puesto que no se pierde metal por lixiviación, ni se sinteriza (esto es, no se forma capas indeseablemente gruesas o terrones) por procesos tales como disolución y redépósito o aglomeración del metal noble.
40

También, dependiendo de la reacción de oxidación particular, un metal noble puede ser más eficaz que el carbón para la oxidación. Por ejemplo, en el contexto de la escisión oxidante de PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina, aunque se puede usar un catalizador de carbón en la oxidación de PMIDA a N-(fosfonometil)glicina, es el componente
45 metal noble el que realiza principalmente la oxidación de los subproductos no deseados formaldehído y ácido fórmico en subproductos más preferidos, dióxido de carbono y agua.

Los grupos funcionales que contienen oxígeno (por ejemplo, ácidos carboxílicos, éteres, alcoholes, aldehídos, lactonas, cetonas, ésteres, óxidos de amina y amidas) en la superficie del soporte de carbón tienden a aumentar la lixiviación del metal noble y potencialmente aumentan la sinterización del metal noble durante las reacciones de
50 oxidación en fase líquida, reduciéndose así la capacidad del catalizador para oxidar sustratos oxidables, en particular formaldehído y ácido fórmico durante la reacción de oxidación del PMIDA. Tal como se usa en esta memoria, un grupo funcional que contiene oxígeno está “en la superficie del soporte de carbón” si está unido a un átomo del soporte de carbón y es capaz de interaccionar química o físicamente con composiciones de la mezcla de reacción o con átomos del metal soportado sobre el soporte de carbón.
55

Muchos de los grupos funcionales que contienen oxígeno que reducen la resistencia del metal noble a la lixiviación y sinterización y reducen la actividad del catalizador son desorbidos del soporte de carbón como monóxido de carbono cuando del catalizador se calienta a alta temperatura (por ejemplo, 900°C) en una atmósfera inerte (por ejemplo, helio o argón). Así, la medida de la cantidad de CO desorbido de un catalizador fresco (esto es, un catalizador que no se
60 ha usado anteriormente en una reacción de oxidación en fase líquida) a alta temperatura es un procedimiento que se puede usar para analizar la superficie del catalizador para predecir la retención del metal noble y mantener la actividad catalítica. Una manera de medir la desorción de CO es usar el análisis termogravimétrico con espectroscopía de masas en línea (“TGA-MS”). Preferiblemente, se desorben no más de aproximadamente 1,2 mmol de monóxido de carbono por gramo del catalizador fresco cuando una muestra fresca seca del catalizador se somete en atmósfera
65 de helio una temperatura que se eleva desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 900°C a aproximadamente 10°C por minuto y luego se mantiene a la temperatura constante de 900°C durante aproximadamente 30 minutos. Más preferiblemente, en estas condiciones se desorben no más de aproximadamente 0,7 mmol de monóxido de carbono por gramo de catalizador fresco, aún más preferiblemente no más de aproximadamente 0,5 mmol de monóxido de

carbón por gramo de catalizador fresco y, muy preferiblemente, no se desorben más de aproximadamente 0,3 mmol de monóxido de carbono por gramo de catalizador fresco. Un catalizador se considera “seco” cuando el catalizador tiene un contenido de humedad de menos de 1% en peso. Típicamente, un catalizador se puede secar poniéndolo en vacío con purga de nitrógeno a aproximadamente 630 mm de Hg a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 16 horas.

La medida del número de átomos de oxígeno en la superficie de un soporte de catalizador fresco es otro procedimiento que se puede usar para analizar el catalizador con el fin de predecir la retención del metal noble y el mantenimiento de la actividad catalítica. Por ejemplo, usando espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se analiza una capa superficial del soporte de un espesor de aproximadamente 50 Å. Los equipos actualmente disponibles que se usan para espectroscopia fotoelectrónica de rayos X típicamente tienen una precisión de +20%. Típicamente es adecuada una relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno en la superficie de como mínimo aproximadamente 20:1 (átomos de carbono: átomos de oxígeno). Preferiblemente, sin embargo, la relación como mínimo es de aproximadamente 30:1, más preferiblemente como mínimo de aproximadamente 40:1, aún más preferiblemente de como mínimo aproximadamente 50:1 y, muy preferiblemente, de como mínimo aproximadamente 60:1. Además, la relación de átomos de oxígeno a átomos de metal en la superficie (nuevamente, medida por equipos actualmente disponibles para espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) preferiblemente es menor que aproximadamente 8:1 (átomos de oxígeno: átomos de metal). Más preferiblemente, la relación es menor que aproximadamente 7:1, aún más preferiblemente es menor que aproximadamente 6:1 y, muy preferiblemente, es menor que aproximadamente 5:1.

En general, los soportes de carbón usados en la presente invención son bien conocidos en la técnica. Se prefieren los soportes de carbón activo no grafiticos. Estos soportes se caracterizan por su alta capacidad de adsorción de gases, vapores y sólidos coloidales y superficies específicas relativamente grandes. El soporte puede ser adecuadamente de carbón, coque o carbón vegetal producidos por medios conocidos en la técnica, por ejemplo, por destilación destructora de madera, turba, lignito, carbón, cáscara de nuez, huesos, vegetales y otros materiales carbonosos, pero generalmente se “activa” para que tenga capacidad adsorbente. Usualmente, la activación se logra por calentamiento a altas temperaturas (de aproximadamente 800°C a aproximadamente 900°C) con vapor de agua o dióxido de carbono, lo que produce una estructura en partículas porosa y una superficie específica aumentada. En algunos casos, antes de la destilación destructora o la activación se añaden sustancias higroscópicas tales como cloruro de zinc y/o ácido fosfórico o sulfato sódico para aumentar la capacidad de adsorción. Preferiblemente, el contenido de carbono del soporte de carbón varía de aproximadamente 10% para el carbón procedente de huesos a aproximadamente 98% para carbón de madera y de casi 100% para carbones activos derivados de polímeros orgánicos. Normalmente, la materia no carbonosa de los materiales de carbón activo disponibles comercialmente variará dependiendo de factores tales como origen del precursor, procesamiento y procedimiento de activación. Muchos soportes de carbón disponibles comercialmente contienen pequeñas cantidades de metales. Los más preferidos son los soportes de carbón que en su superficie tienen mínimos contenidos de grupos funcionales que contiene oxígeno.

La forma del soporte de carbón no es crítica. En una realización de esta invención, el soporte es un soporte monolítico. Los soportes monolíticos adecuados pueden tener una amplia variedad de formas. Un soporte así puede tener la forma de, por ejemplo, una rejilla o panel. Un soporte así puede tener también la forma de, por ejemplo, un propulsor de un reactor.

En una realización particularmente preferente, el soporte tiene la forma de partículas. A causa de que los soportes en partículas son particularmente preferidos, la mayor parte de la discusión que sigue se dirige a realizaciones en que se usa un soporte en partículas. Debe reconocerse, sin embargo, que esta invención no está limitada al uso de soportes en partículas.

Los soportes en partículas pueden tener una amplia variedad de formas. Por ejemplo, tales soportes pueden estar en forma de gránulos. Aún más preferiblemente, el soporte está en forma de polvo. Estos soportes en partículas se pueden usar en un sistema de reactor como partículas libres o, alternativamente, pueden estar unidos a una estructura del sistema del reactor, tal como una rejilla o un propulsor.

Típicamente, un soporte en forma de partículas comprende una amplia distribución de tamaños de partículas. Para polvos, preferiblemente como mínimo aproximadamente un 95% de las partículas tiene en su dimensión mayor un tamaño de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 μm , más preferiblemente como mínimo aproximadamente un 98% de las partículas tiene en su dimensión mayor un tamaño de aproximadamente 2 a aproximadamente 200 μm y, muy preferiblemente, aproximadamente un 99% de las partículas tiene en su dimensión mayor un tamaño de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 μm , teniendo en su dimensión mayor aproximadamente un 95% de las partículas un tamaño de aproximadamente 3 a aproximadamente 100 μm . Las partículas que son mayores que aproximadamente 200 μm en su dimensión mayor tienden a romperse en partículas superfina (esto es, menores que 2 μm en su dimensión mayor), que son difíciles de recuperar.

La superficie específica del soporte de carbón, medida por el procedimiento BET (Brunauer-Emmett-Teller) usando nitrógeno es, preferiblemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 3.000 m^2/g (superficie del soporte de carbón por gramo de carbón), más preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 2.100 m^2/g y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 750 a aproximadamente 2.100 m^2/g . En algunas realizaciones, la superficie específica más preferida es de aproximadamente 750 a aproximadamente 1.750 m^2/g .

ES 2 301 897 T3

El volumen de poro del soporte puede variar ampliamente. Usando el procedimiento de medida descrito en el Ejemplo 1, el volumen de poro preferiblemente es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2,5 ml/g (volumen de poro por gramo de catalizador), más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,0 ml/g y, muy preferiblemente, de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,7 ml/g. Los catalizadores que comprenden soportes con un volumen de poro mayor que aproximadamente 2,5 ml/g tienden a romperse fácilmente. Por otra parte, los catalizadores que comprenden soportes que tienen un volumen de poro menor que 0,1 ml/g tienden a tener superficies específicas pequeñas y, por tanto, baja actividad.

Los soportes de carbón para uso en la presente invención son asequibles comercialmente de varias fuentes. La siguiente es una lista de algunos de los carbones activos que se pueden usar en esta invención: Darco G-60 Spec y Darco X (ICI-America, Wilmington, DE); Norit SG Extra, Norit EN4, Norit EXW, Norit A, Norit Ultra-C, Norit ACX y Norit tamiz de 4 X 14 (Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); G1-9615, VG-8408, VG-8590, NB-9377, XZ, NW y JV (Barnebey-Cheney, Columbus, OH); BL Pulv., PMA Pulv., Calgon C 450 y 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 y Nuchar SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, Virginia); Code 1551 (Baker and Adamson, División of Allied Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); Grade 235, Grade 337, Grade 517 y Grade 256 (Witco Chemical Corp., Activated Carbon Div., New York, NY), y Columbia SXAC (Union Carbide New York, NY).

El catalizador de esta invención tiene uno o más metales nobles en su superficie. Preferiblemente, el (los) metal(es) noble(s) se selecciona(n) entre el grupo constituido por platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), rodio (Rh), iridio (Ir), plata (Ag), osmio (Os) y oro (Au). Por lo general los más preferidos son platino y paladio y es muy preferido el platino. Dado que actualmente el platino es el metal noble muy preferido, la discusión siguiente estará dirigida principalmente a realizaciones en que se usa platino. Ha de tenerse en cuenta, sin embargo, que generalmente es aplicable la misma discusión a los otros metales nobles y sus combinaciones. Debe tenerse en cuenta también que el término “metal noble”, tal como se usa en esta memoria, significa el metal noble en estado elemental así como en cualquiera de sus estados de oxidación.

La concentración del metal noble depositado sobre la superficie del soporte de carbón puede variar dentro de unos límites amplios. Preferiblemente, está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso ([masa de metal noble/masa total de catalizador] x 100%), más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 10% en peso y, muy preferiblemente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 7,5% en peso. Si durante la reacción de oxidación del PMIDA se usan concentraciones inferiores a 0,5% en peso, hay tendencia a que se oxide menos formaldehído y a que consecuentemente se forme una cantidad mayor de NMG, disminuyendo así el rendimiento de N-(fosfonometil)glicina. Por otra parte, a concentraciones superiores a aproximadamente 20% en peso, hay tendencia a que se formen capas y terrones de metal noble. Hay así menos átomos de metal noble en la superficie para la cantidad total de metal noble usado. Esto tiende a reducir la actividad del catalizador y es un uso no económico del costoso metal noble.

Preferiblemente, la dispersión del metal noble en la superficie del soporte de carbón es tal que la concentración de átomos de metal noble en la superficie es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 $\mu\text{mol/g}$ (μmoles de átomos de metal noble en la superficie por gramo de catalizador), más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 150 $\mu\text{mol/g}$ y, muy preferiblemente, de aproximadamente 15 a aproximadamente 100 μmol . Esto es puede determinar, por ejemplo, midiendo la quimiosorción de H_2 o CO usando un aparato Micromeritics ASAP 2010C (Micromeritics, Norcross, GA) o un aparato Altamira AMI100 (Zeton Altamira, Pittsburgh, PA).

Preferiblemente, el metal noble está en la superficie del soporte de carbón en forma de partículas metálicas. Como mínimo, aproximadamente un 90% (densidad numérica) de las partículas de metal noble en la superficie del soporte de carbón tiene, preferiblemente, un tamaño de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 35 nm en su dimensión mayor, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 nm en su dimensión mayor y, muy preferiblemente, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10 nm en su dimensión mayor. En una realización particularmente preferente, como mínimo un 80% de la partículas de metal noble de la superficie del soporte de carbón tienen un tamaño de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 nm en su dimensión mayor, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 nm en su dimensión mayor y, muy preferiblemente, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 7 nm en su dimensión mayor. Si las partículas de metal noble son demasiado pequeñas hay tendencia a que se aumente la cuantía de la lixiviación cuando el catalizador se usa en un medio que tiende a solubilizar metales nobles, como es el caso cuando se oxida PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina. Por otra parte, a medida que aumenta el tamaño de partícula, hay tendencia a que haya menos átomos de metal noble en la superficie para la cantidad total de metal noble usado. Como se ha discutido antes, esto tiende a reducir la actividad del catalizador y es un uso no económico del costoso metal noble.

Además del metal noble, en la superficie del soporte de carbón debe haber al menos un promotor. Como se ha definido en este documento, un “promotor” es un metal que tiende a aumentar la selectividad, actividad y/o estabilidad del catalizador. Adicionalmente, un promotor puede reducir la lixiviación del metal noble. Aunque usualmente el promotor se deposita sobre la superficie del soporte de carbón en una etapa de depósito, el propio soporte de carbón puede contener naturalmente un promotor. Un promotor que se deposita o existe naturalmente en la superficie del catalizador antes de reducir finalmente la superficie del soporte de carbón (véase Sección (B) (4) más adelante) se denomina en este contexto “promotor de superficie del catalizador”.

El promotor de superficie del catalizador puede ser, por ejemplo, un metal noble adicional que está en la superficie del soporte de carbón. Por ejemplo, dependiendo de la aplicación, el rutenio y el paladio pueden actuar como promotores de superficie del catalizador en un catalizador que comprende platino depositado en la superficie del soporte de carbón. Alternativamente, el promotor de superficie del catalizador puede ser, por ejemplo, un metal seleccionado entre el grupo constituido por estaño (Sn), cadmio (Cd), magnesio (Mg), manganeso (Mn), níquel (Ni), aluminio (Al), cobalto (Co), bismuto (Bi), plomo (Pb), titanio (Ti), antimonio (Sb), selenio (Se), hierro (Fe), renio (Re), zinc (Zn), cerio (Ce), zirconio (Zr), telurio (Te) y germanio (Ge). Preferiblemente, el promotor de superficie del catalizador se selecciona entre el grupo constituido por bismuto, hierro, estaño, titanio y telurio. En una realización particularmente preferente, el promotor de superficie del catalizador es estaño. En otra realización particularmente preferente, el promotor de superficie del catalizador es titanio. En otra realización particularmente preferente más, el promotor de superficie del catalizador comprende hierro y estaño en su superficie. El uso de hierro, estaño o de ambos, generalmente (1) reduce la lixiviación del metal noble para un catalizador usado a lo largo de varios ciclos, y (2) tiende a aumentar y/o mantener la actividad del catalizador cuando el catalizador se usa para efectuar la oxidación de PMIDA. Generalmente son muy preferidos los catalizadores que comprenden hierro porque tienen una actividad y una selectividad más altas en cuanto a la oxidación a formaldehído y ácido fórmico.

En una realización preferente, el promotor de superficie del catalizador se oxida más fácilmente que el metal noble (en los casos en que el promotor de superficie del catalizador es también un metal noble, preferiblemente se oxida más fácilmente que el metal noble no promotor). Un promotor “se oxida más fácilmente” si tiene un potencial de primera ionización más bajo que el metal noble. Los potenciales de primera ionización son ampliamente conocidos en la técnica y se pueden encontrar, por ejemplo, en el CRC *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida).

La cantidad de promotor de superficie del catalizador en la superficie del soporte de carbón (esté asociado con la propia superficie de carbón, como metal o como combinación de ambos) puede variar den un intervalo amplio dependiendo, por ejemplo, del (los) metal(es) y el (los) promotor(es) de superficie del catalizador usado(s). Típicamente, el porcentaje ponderal del promotor de superficie del catalizador es como mínimo de aproximadamente 0,05% ([masa de promotor de superficie del catalizador + masa total del catalizador] x 100%). Preferiblemente, el porcentaje ponderal de promotor de superficie del catalizador es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10%, más preferiblemente es de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, aún más preferiblemente es de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2% y, muy preferiblemente, es de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 1,5%. Cuando el promotor de superficie del catalizador es estaño, preferiblemente el porcentaje ponderal de promotor de superficie del catalizador es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5%. Porcentajes ponderales de promotor de superficie del catalizador inferiores a 0,05% generalmente no promueven la actividad del catalizador durante un período de tiempo largo. Por otra parte, porcentajes superiores a aproximadamente 10% tienden a disminuir la actividad del catalizador.

La relación molar de metal noble a promotor de superficie del catalizador (y, en los casos en los que el promotor de superficie del catalizador es también un metal noble, la relación molar del metal noble no promotor a metal noble promotor de superficie del catalizador) puede variar también ampliamente, dependiendo, por ejemplo, del (los) metal(es) noble(s) y el (los) promotor(es) de superficie del catalizador usado(s). Preferiblemente, la relación es de aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 0,01:1; más preferiblemente de aproximadamente 150:1 a aproximadamente 0,05:1; aún más preferiblemente, de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 0,05:1 y, muy preferiblemente, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 0,05:1. Por ejemplo, un catalizador que comprende platino y hierro preferiblemente tiene una relación molar de platino a hierro de aproximadamente 3:1.

En una realización particularmente preferente de esta invención, el metal noble (por ejemplo, Pt) está aleado como mínimo con un promotor de superficie del catalizador (por ejemplo, Sn, Fe o ambos) para formar partículas de metal noble aleado (y, en los casos en que el promotor de superficie del catalizador es asimismo un metal noble, preferiblemente, el metal noble no promotor está aleado con el metal noble promotor de superficie del catalizador). Un catalizador que comprende un metal noble aleado como mínimo con un promotor de superficie del catalizador tiende a tener todas las ventajas discutidas antes respecto a catalizadores que comprenden un promotor de superficie del catalizador en general. Los catalizadores que comprenden un metal noble aleado como mínimo con un promotor de superficie del catalizador también tienden a presentar una mayor resistencia a la lixiviación del promotor de superficie del catalizador y además estabilidad de ciclo a ciclo respecto a la oxidación del formaldehído y al ácido fórmico. Véase, por ejemplo, el Ejemplo 17.

El término “aleación” abarca cualquier partícula metálica que comprende un metal noble y como mínimo un promotor de superficie del catalizador, independientemente de la manera precisa en que están dispuestos los átomos del metal noble y el promotor de superficie del catalizador dentro de la partícula (aunque generalmente se prefiere tener en la superficie de la partícula metálica aleada parte de los átomos de metal noble). La aleación puede ser, por ejemplo, cualquiera de las siguientes:

1. *Un compuesto intermetálico.* Un compuesto intermetálico es un compuesto que comprende un metal noble y un promotor (por ejemplo, Pt₃Sn).
2. *Una aleación sustitutiva.* Una aleación sustitutiva tiene una fase continua, única, independientemente de las concentraciones de los átomos de metal noble y promotor. Típicamente, una aleación sustitutiva contiene

átomos de metal noble y promotor que son de un tamaño similar (por ejemplo, platino y plata, o platino y paladio). Las aleaciones sustitutivas se denominan también aleaciones monofásicas.

3. *Una aleación multifásica.* Una aleación multifásica es una aleación que contiene como mínimo dos fases discretas. Tales aleaciones pueden contener, por ejemplo, Pt_3Sn en una fase y estaño disuelto en platino en una fase separada.
4. *Una aleación segregada.* Una aleación segregada es una partícula metálica en la que la estequiometría varía con la distancia desde la superficie de la partícula metálica.
5. *Una aleación intersticial.* Una aleación intersticial es una partícula metálica en la que los átomos de metal noble y promotor se combinan con boro, carbono, silicio, nitrógeno, fósforo, etc.

Preferiblemente, como mínimo aproximadamente el 80% (densidad numérica) de las partículas metálicas aleadas tiene en la dimensión mayor un tamaño de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 35 nm, más preferiblemente un tamaño de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 nm en la dimensión mayor, aún más preferiblemente un tamaño de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 nm en la dimensión mayor, y muy preferiblemente un tamaño de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 7 nm en la dimensión mayor.

No es necesario que las partículas metálicas aleadas tengan una composición uniforme; la composición puede variar de partícula a partícula o incluso dentro de cada partícula. Además, el catalizador puede comprender partículas constituidas por sólo el metal noble o sólo por el promotor de superficie del catalizador. Sin embargo, se prefiere que la composición de las partículas sea sustancialmente uniforme de partícula a partícula o incluso dentro de cada partícula y que sea máximo el número de átomos de metal noble en íntimo contacto con los átomos de promotor de superficie del catalizador. También se prefiere, aunque no es esencial, que la mayoría de los átomos de metal noble estén aleados con un promotor de superficie del catalizador. Se prefiere además, aunque no es esencial, que las partículas metálicas aleadas estén distribuidas uniformemente en la superficie del soporte de carbón.

Independientemente de si el promotor de superficie del catalizador esté aleado con un metal noble, actualmente se cree que el promotor de superficie del catalizador tiende a oxidarse si el catalizador se expone a un oxidante durante un período de tiempo. Por ejemplo, un promotor de superficie del catalizador, de estaño elemental, tiende a oxidarse para formar Sn(II)O y el Sn(II)O tiende a oxidarse para formar Sn(IV)O_2 . Esta oxidación puede realizarse, por ejemplo, si el catalizador se expone al aire durante aproximadamente más de 1 hora. Aunque tal oxidación del promotor de superficie del catalizador no se ha observado que tenga un efecto perjudicial significativo sobre la lixiviación del metal noble, la sinterización del metal noble, la actividad catalítica o la estabilidad del catalizador, hace que sea más difícil analizar la concentración de grupos funcionales perjudiciales que contienen oxígeno en la superficie del soporte de carbón. Por ejemplo, como se ha discutido antes, la concentración de grupos funcionales perjudiciales que contienen oxígeno (esto es, grupos funcionales que contienen oxígeno que disminuyen la resistencia del metal noble a la lixiviación y sinterización y disminuyen la actividad del catalizador) se puede determinar midiendo (usando, por ejemplo, TGA-MS) la cantidad de CO que se desorbe del catalizador a altas temperaturas en atmósfera inerte. Sin embargo, actualmente se cree que, cuando en la superficie está presente un promotor de superficie del catalizador oxidado, los átomos de oxígeno del promotor de superficie del catalizador oxidado tienden a reaccionar con los átomos de carbono del soporte a altas temperaturas en atmósfera inerte para producir CO, con lo que se crea la ilusión de que en la superficie del promotor están presentes más grupos perjudiciales que contienen oxígeno de los que realmente existen. Tales átomos de oxígeno de un promotor de superficie del catalizador oxidado pueden interferir con la obtención de una predicción fiable de la lixiviación del metal noble, la sinterización del metal noble y la actividad del catalizador a partir de una simple medida (mediante, por ejemplo, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) de los átomos de oxígeno en la superficie del catalizador.

Así, cuando el catalizador comprende como mínimo un promotor de superficie del catalizador que se ha sido expuesto a un oxidante y, por tanto, se ha oxidado, (por ejemplo, cuando el catalizador se ha expuesto al aire durante más de aproximadamente 1 hora), se prefiere que el promotor de superficie del catalizador sea primeramente reducido sustancialmente (eliminando así de la superficie del catalizador los átomos de oxígeno del promotor de superficie del catalizador oxidado) antes de intentar medir la cantidad de grupos funcionales perjudiciales que contienen oxígeno de la superficie del soporte de carbón. Preferiblemente, esta reducción se realiza calentando el catalizador a una temperatura de aproximadamente 500°C durante aproximadamente 1 hora en una atmósfera constituida esencialmente por H_2 . La medida de grupos funcionales perjudiciales que contienen oxígeno en la superficie se realiza preferiblemente (a) después de esta reducción, y (b) antes de exponer la superficie a un oxidante después de la reducción. Muy preferiblemente, la medida se realiza inmediatamente después de la reducción.

La concentración preferida de partículas metálicas en la superficie del soporte depende, por ejemplo, del tamaño de las partículas metálicas, la superficie específica del soporte de carbón y la concentración de metal noble en el catalizador. Actualmente se cree que, en general, la concentración preferida de partículas metálicas es, más o menos, de aproximadamente 3 a aproximadamente 1.500 partículas/ μm^2 (esto es, número de partículas metálicas por μm^2 de superficie de soporte de carbón), en particular cuando: (a) como mínimo aproximadamente un 80% (densidad numérica) de las partículas metálicas tiene un tamaño de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 7 nm en su dimensión mayor, (b) el soporte de carbón tiene una superficie específica de aproximadamente 750 a aproximadamente 2100 m^2/g (esto es, m^2 de superficie del soporte de carbón por gramo de soporte de carbón) y (c) la concentración de metal

noble en la superficie de soporte de carbón es de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso ([masa de metal noble/masa total de catalizador] x 100%). En realizaciones más preferidas se desean intervalos más estrechos de la concentración de partículas metálicas y la concentración de metal noble. En una de tales realizaciones, la concentración de partículas metálicas es de aproximadamente 15 a aproximadamente 800 partículas/ μm^2 y la concentración de metal noble en la superficie del soporte de carbón es de aproximadamente 2 a aproximadamente 10% en peso. En una realización aún más preferente, la concentración de partículas metálicas es de aproximadamente 15 a aproximadamente 600 partículas/ μm^2 y la concentración de metal noble en la superficie del soporte de carbón es de aproximadamente 2 a aproximadamente 7,5% en peso. En la realización muy preferida, la concentración de partículas metálicas es de aproximadamente 15 a aproximadamente 400 partículas/ μm^2 y la concentración de metal noble en la superficie del soporte de carbón es de aproximadamente 5%. La concentración de partículas metálicas en la superficie del soporte de carbón se puede medir usando procedimientos conocidos en la técnica.

B. Procedimiento para la preparación del catalizador de oxidación

1. Desoxigenación del soporte de carbón

Preferiblemente, la superficie del soporte de carbón se desoxigena antes de depositar sobre ella el metal noble. Preferiblemente, la superficie se desoxigena con un tratamiento de desoxigenación a alta temperatura. Tal tratamiento puede ser según un esquema de una etapa o de multietapas que, en cualquier caso, da por resultado una reducción química global de los grupos funcionales que contienen oxígeno de la superficie del soporte de carbón.

En un tratamiento de desoxigenación a alta temperatura en dos etapas, el soporte de carbón se trata preferiblemente primero con un agente oxidante en fase gaseosa o líquida para convertir las funcionalidades que contienen oxígeno en estados de oxidación relativamente bajos (por ejemplo, cetonas, aldehídos y alcoholes) en funcionalidades en estados de oxidación relativamente más altos (por ejemplo, ácidos carboxílicos) que son más fáciles de escindir de la superficie del catalizador a altas temperaturas. Entre los agentes oxidantes en fase líquida representativos están incluidos ácido nítrico, H_2O_2 , ácido crómico e hipocloritos, de los que se prefiere ácido nítrico concentrado que comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 g de HNO_3 por 100 g de solución acuosa. Entre los agentes oxidantes en fase gaseosa preferidos están incluidos oxígeno molecular, ozono, dióxido de nitrógeno y vapores de ácido nítrico. Los vapores de ácido nítrico son el agente oxidante más preferido. Con un oxidante líquido son apropiadas temperaturas en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C, pero con oxidantes gaseosos, a menudo es ventajoso emplear temperaturas de aproximadamente 50°C a aproximadamente 500°C o incluso más altas. El tiempo durante el cual se trata el carbón con el oxidante puede variar ampliamente desde aproximadamente 5 min a aproximadamente 10 horas. Preferiblemente, el tiempo de reacción es de aproximadamente 30 min a aproximadamente 6 horas. Resultados experimentales indican que la carga de carbón, la temperatura, la concentración de oxidante, etc. en la primera etapa de tratamiento no son estrechamente críticas para lograr la oxidación deseada del material de carbón y se puede por ello actuar como convenga en un amplio intervalo. Por razones económicas, se prefiere la carga de carbón más alta posible.

En la segunda etapa, se piroliza (esto es, se calienta) el soporte de carbón oxidado a una temperatura preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1500°C y más preferiblemente de aproximadamente 600°C a aproximadamente 1200°C en nitrógeno, argón, helio u otro medio no oxidante (esto es un medio esencialmente exento de oxígeno) para eliminar de la superficie de carbón los grupos funcionales que contienen oxígeno. A temperaturas superiores a 500°C se puede usar un medio que comprende una pequeña cantidad de amoníaco (o cualquier otro producto químico que puede generar NH_3 durante la pirólisis), vapor de agua o dióxido de carbono, todos los cuales pueden ayudar en la pirólisis. A medida que la temperatura del soporte de carbón se enfría a temperaturas inferiores a aproximadamente 500°C, sin embargo, preferiblemente se evita la presencia de gases que contienen oxígeno tales como vapor de agua o dióxido de carbono que pueden conducir a la nueva formación de óxidos. Consecuentemente, la pirólisis se realiza preferiblemente en atmósfera no oxidante (esto es, nitrógeno, argón o helio). En una realización, la atmósfera no oxidante comprende amoníaco, que tiende a producir un catalizador más activo en un tiempo más corto en comparación con la pirólisis en otras atmósferas. La pirólisis se puede llevar a cabo usando, por ejemplo, un horno tubular rotatorio, un reactor de lecho fluidizado o un horno convencional.

Por lo general, el soporte de carbón se piroliza durante un tiempo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 horas, preferiblemente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 6 horas. Se prefieren tiempos cortos porque una exposición prolongada del carbón a altas temperaturas tiende a reducir la actividad del catalizador. Sin que ello implique la aceptación de una teoría particular, actualmente se cree que un calentamiento prolongado a la temperatura de pirólisis favorece la formación de grafito, que es la forma de carbón menos preferida porque normalmente tiene menor superficie específica. Como se ha discutido antes, típicamente se puede producir un catalizador más activo en un tiempo más corto usando una atmósfera que comprende amoníaco.

En una realización preferente se realiza la desoxigenación a alta temperatura en una etapa. Este tratamiento en una etapa puede ser simplemente la realización de la etapa de pirólisis del tratamiento de desoxigenación a alta temperatura en dos etapas discutido antes. Más preferiblemente, sin embargo, el tratamiento en una etapa consiste en pirolizar el soporte de carbón como se ha descrito antes mientras que simultáneamente se hace pasar una corriente de gas que comprende N_2 , NH_3 (o cualquier otro producto químico que generará NH_3 durante la pirólisis) y vapor de agua sobre el carbón. Aunque no es un rasgo crítico de esta invención, preferiblemente, el caudal de la corriente de gas es lo bastante rápido para lograr un contacto adecuado entre los reactivos del gas fresco y la superficie de carbón pero

suficientemente lento para evitar una pérdida excesiva de peso de carbón y desecho del material. Se puede usar como diluyente un gas no reactivo para evitar una pérdida importante de peso del carbón.

2. Depósito del (los) metal(es) noble(s)

En la bibliografía son generalmente conocidos procedimientos usados para depositar el metal noble sobre la superficie del soporte de carbón, y entre ellos están incluidos procedimientos en fase líquida tales como técnicas de depósito por reacción (por ejemplo, depósito por reducción de compuestos de metales nobles y depósito por hidrólisis de compuestos de metales nobles), técnicas de intercambio iónico, impregnación de solución en exceso e impregnación incipiente de humedad; procedimientos en fase vapor tales como depósito físico y químico; precipitación; depósito electroquímico y depósito sin paso de corriente. Véase, en general, Cameron, D.S., Cooper, S.J., Dodgson, I.L., Harrison, B. y Jenkins, J.W., *Carbons as Supports for Precious Metal Catalysts*, *Catalysis Today*, 7, 113-137 (1990). Hay también disponibles comercialmente catalizadores que comprenden metales nobles en la superficie de un soporte de carbón, por ejemplo, n.º. 20, 593-1 del catálogo de Aldrich, platino al 5% sobre carbón activo (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI); n.º. 20, 568-0 del catálogo de Aldrich, paladio al 5% sobre carbón activo.

Preferiblemente, el metal noble se deposita por una técnica de depósito por reacción que comprende poner en contacto el soporte de carbón con una solución que comprende una sal del metal noble e hidrolizar luego la sal. Un ejemplo de una sal de platino adecuada que es relativamente barata es el ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). En el Ejemplo 3 se ilustra el uso de esta sal para depositar platino sobre un soporte de carbón por electrolisis.

En una realización, el metal noble se deposita sobre la superficie del soporte de carbón usando una solución que comprende una sal de un metal noble en uno de sus estados de oxidación más reducidos. Por ejemplo, en vez de usar una sal de Pt(IV) (por ejemplo, H_2PtCl_6), se usa una sal de Pt(II). En otra realización se usa platino en estado elemental (por ejemplo, platino coloidal). El uso de estos precursores de metal más reducidos conduce a una menor oxidación del soporte de carbón y, por tanto, a que se formen menos grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del soporte mientras que se deposita el metal noble sobre la superficie. Un ejemplo de sal de Pt(II) es el K_2PtCl_4 . Otra sal de Pt(II) potencialmente útil es el diaminadinitrito de platino(II). El Ejemplo 11 demuestra que el uso de esta sal para depositar el metal noble produce un catalizador que es más resistente a la lixiviación que un catalizador preparado usando H_2PtCl_6 como precursor del metal. Sin que ello signifique la aceptación de una teoría particular, se cree que esto se debe al hecho de que el diaminadinitrito de platino genera amoníaco *in situ* durante la reducción, que además promueve la eliminación de los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del soporte de carbón. Este beneficio, sin embargo, debe ser ponderado frente a un posible peligro de explosión asociado con el uso del diaminadinitrito de platino(II).

3. Depósito de un(os) promotor(es) de superficie del catalizador

Se puede depositar un promotor de superficie del catalizador sobre la superficie del soporte antes, simultáneamente o después de depositar el metal noble sobre la superficie. Los procedimientos usados para depositar un promotor sobre la superficie del soporte de carbón son generalmente conocidos en la técnica y entre ellos están los procedimientos antes descritos que se usan para depositar un metal noble. En una realización, para depositar el promotor de superficie del catalizador se usa una solución salina que comprende un promotor. Una sal adecuada que se puede usar para depositar Bi es $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; una sal adecuada que se puede usar para depositar hierro es $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una sal adecuada que se puede usar para depositar estaño es $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Debe saberse que sobre el soporte de carbón se pueden depositar un promotor o más de uno. Los Ejemplos 13, 14, 15 y 17 demuestran el depósito de un promotor sobre una superficie de carbón con una solución salina que comprende un promotor. El Ejemplo 18 demuestra el depósito de más de un promotor (a saber, hierro y estaño) sobre una superficie de carbón usando soluciones salinas que comprenden los promotores.

Como se ha indicado antes, se prefiere particularmente un catalizador que comprende como mínimo un metal noble aleado con al menos un promotor de superficie del catalizador. Hay una variedad de posibles técnicas preparativas conocidas en la técnica que se pueden usar para formar una aleación multimetálica en superficies soporte. Véase, por ejemplo, V. Ponc y G.C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys*, *Studies in Surface Science and Catalysts*, vol. 95 (B. Delmon & J.T. Yates, advisory eds., Elsevier Science B.V., Amsterdam, Países Bajos).

En una de las realizaciones más preferidas, se usa el depósito reactivo para formar partículas metálicas que contienen un metal noble aleado con un promotor de superficie del catalizador. El depósito reactivo puede comprender, por ejemplo, un depósito reductor en el que una superficie de un soporte de carbón se pone en contacto con una solución que comprende: (a) un agente reductor, y (b) (i) un compuesto que comprende el metal noble y un compuesto que comprende el promotor, o (ii) un compuesto que comprende el metal noble y el promotor. Se puede usar una amplia variedad de agentes reductores, tales como borohidruro sódico, formaldehído, ácido fórmico, formiato sódico, hidrocloreuro de hidrazina, hidroxilamina y ácido hipofosforoso. Entre los compuestos que comprenden un metal noble y/o un promotor están incluidos, por ejemplo:

1. *Compuestos haluro*. Entre éstos están incluidos, por ejemplo, H_3PtCl_6 , K_2PtCl_4 , PtCl_4 , $\text{Pt}_2\text{Br}_6^{2-}$, K_2PdCl_4 , AuCl_4^{1-} , RuCl_3 , $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2RuCl_6 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{SnCl}_3)^{1-}$, SnCl_4 , ReCl_6 , FeCl_2 y TiCl_4 .

ES 2 301 897 T3

2. *Compuestos óxido y oxiclورو*. Entre éstos están incluidos, por ejemplo, RuO_4^{2-} y M_2SnO_4 .
3. *Compuestos nitrato*. Entre ellos, por ejemplo, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
4. *Complejos de amina*. Entre ellos están incluidos, por ejemplo, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$, $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.
5. *Complejos de fosfina*. Entre éstos están incluidos, por ejemplo, $\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{IrClCO}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$, $\text{PtClH}(\text{PR}_3)_2$, en los que cada R es independientemente un hidrocarbilo tal como metilo, etilo, propilo, fenilo, etc.
6. *Complejos organometálicos*. Entre ellos están incluidos, por ejemplo, $\text{Pt}_2(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}_4$, $\text{Pd}_2(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}_4$, $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{K}[\text{Sn}(\text{HCOO})_3]$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}$, $\text{Sn}_3(\text{CH}_3)_4$ y $\text{Ti}(\text{OR})_4$, en los que cada R es independientemente un hidrocarbilo tal como metilo, etilo, propilo, fenilo, etc.
7. *Complejos de metal noble/promotor*. Entre ellos, por ejemplo, $\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{12})_3$ y $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$.

En una realización particularmente preferida se usan reacciones de hidrólisis para depositar un metal noble aleado con promotor de superficie del catalizador. En este caso, se forman ligandos que contienen el metal noble y el promotor y luego se hidrolizan para formar en la superficie del soporte de carbón conjuntos bien mezclados de óxido metálico e hidróxido metálico. Los ligandos se pueden formar, por ejemplo, poniendo en contacto la superficie del soporte con una solución que comprende (a) un compuesto que comprende el metal noble y un compuesto que comprende el promotor, o (b) un compuesto que comprende el metal noble y el promotor. Se ha dado antes, al considerar el depósito reactivo, una lista de compuestos adecuados que comprenden un metal noble y/o un promotor. La hidrólisis de los ligandos se puede hacer, por ejemplo, por calentamiento de la mezcla (por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 60°C como mínimo). El Ejemplo 17 demuestra además el uso de las reacciones de hidrólisis para depositar un metal noble (esto es, platino) aleado con un promotor de superficie del catalizador (a saber, hierro).

Además de las técnicas de depósito por reacción antes descritas, hay otras muchas que se pueden usar para formar la aleación. Entre ellas están incluidas, por ejemplo:

1. Formación de la aleación introduciendo compuestos metálicos (que pueden ser simples o complejos y pueden ser covalentes o iónicos) en la superficie del soporte mediante impregnación, adsorción de una solución y/o intercambio iónico.
2. Formación de la aleación por codepósito en vacío de vapores metálicos que contienen el metal noble y el promotor sobre la superficie.
3. Formación de la aleación por depósito de uno o más metales sobre un metal predepositado que pertenece al Grupo 8, 9 o 10 de la Tabla Periódica de Elementos (a saber, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) mediante, por ejemplo, depósito electrolítico o sin paso de corriente.
4. Formación de la aleación por: (a) depósito de metales que contienen complejos metálicos en el estado de valencia cero (por ejemplo, complejos de carbonilo, pi-alilo o ciclopentadienilo del metal noble y el promotor) en la superficie del soporte de carbón; y (b) eliminación de los ligandos mediante, por ejemplo, calentamiento o reducción para formar las partículas de la aleación en la superficie.
5. Formación de la aleación poniendo en contacto una solución que contiene un compuesto metálico (por ejemplo, un cloruro metálico o un compuesto alquílico de un metal) con un hidruro metálico depositado que contiene un metal que pertenece al Grupo 8, 9 o 10 de la Tabla Periódica de Elementos.
6. Formación de la aleación por codepósito, bien simultáneamente o bien secuencialmente, de complejos metálicos (preformados o formados *in situ*) que contienen el (los) metal(es) noble(s) y el (los) promotor (es) en la superficie del soporte de carbón.
7. Formación de la aleación mediante previa formación de partículas de la aleación como coloides o aerosoles y, luego, depósito de las partículas de aleación preformadas en la superficie del soporte de carbón. Como ilustración se señala que se pueden formar fácilmente partículas coloidales que contienen platino y hierro por ebullición de una solución diluida de H_2PtCl_6 y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con una solución de citrato sódico. Para controlar eficazmente el crecimiento de las partículas de la aleación metálica se pueden usar agentes protectores (por ejemplo, hidratos de carbono, polímeros, sales liopófilas de nitrógeno cuaternario). Esta técnica, por tanto es útil frecuentemente para lograr una distribución estrecha de tamaños de partícula.

Debe señalarse que las técnicas discutidas en lo que antecede para formar una aleación son simplemente ilustrativas. Usando las enseñanzas de esta especificación y el conocimiento general de la técnica, un experto en la técnica de cualificación normal puede determinar rutinariamente cuáles de las numerosas técnicas de preparación de aleaciones conocidas son adecuadas para un uso particular.

Independientemente de la técnica usada para hacer la aleación, después de haberse depositado los metales sobre la superficie de carbón, con frecuencia es preferible secar el soporte usando, por ejemplo, un medio no oxidante subatmosférico (preferiblemente, N_2 , un gas noble o ambos). Se prefiere particularmente una etapa de secado cuando la superficie del soporte se ha de reducir posteriormente por calentamiento de la superficie (y aún se prefiere más cuando el calentamiento se ha de realizar en un medio no oxidante). Preferiblemente, el soporte se seca para reducir el contenido de humedad del soporte a menos de aproximadamente 5% en peso.

Debe tenerse en cuenta que, típicamente, reducir la superficie del soporte de carbón después de depositar el (los) metal(es) noble(s) y el (los) promotor(es) de superficie del catalizador aumenta la cuantía de metal noble aleado con un promotor de superficie del catalizador. Con frecuencia, tal reducción tiende también a aumentar el número de partículas que están en el intervalo preferido de tamaños.

4. Reducción de la superficie del soporte de carbón

Después de haber impregnado el soporte de carbón con el (los) metal(es) (y el (los) promotor(es) de superficie del catalizador, si lo hay), preferiblemente se reduce la superficie del catalizador. La superficie del catalizador se puede reducir adecuadamente, por ejemplo, calentando la superficie a una temperatura de como mínimo aproximadamente 400°C. Es especialmente preferible realizar este calentamiento en un medio no oxidante (por ejemplo, nitrógeno, argón o helio). Es también más preferible que la temperatura sea mayor que aproximadamente 500°C. Aún es más preferible que la temperatura sea de aproximadamente 550°C a aproximadamente 900°C. Temperaturas inferiores a 400°C tienden a ser insatisfactorias para eliminar grupos funcionales que contienen oxígeno de la superficie del soporte de carbón. Por otra parte, temperaturas superiores a 1.200°C tienden a reducir la actividad del catalizador. Las temperaturas de aproximadamente 400°C a aproximadamente 500°C se usan preferiblemente sólo si la superficie del soporte de carbón tiene una relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno de aproximadamente 20:1 como mínimo antes de depositar el metal noble sobre el soporte.

En una realización particularmente preferente, la superficie del catalizador se reduce por un procedimiento que comprende exponer la superficie a un medio reductor. Por ejemplo, antes de calentar, la muestra de catalizador se puede pretratar con un agente reductor en fase líquida tal como formaldehído o ácido fórmico. Aún más preferiblemente, el calentamiento se realiza en presencia de un agente reductor en fase gas (el procedimiento de calentar el catalizador en presencia de agente reductor en fase gas se denominará a veces “reducción en fase gas a alta temperatura”). Durante el calentamiento se pueden usar varios agentes reductores en fase gas, entre ellos, no limitativamente, amoníaco y monóxido de carbono. Es muy preferido el hidrógeno gas porque el pequeño tamaño molecular del hidrógeno permite una mejor penetración en los poros del soporte de carbón. Preferiblemente, el resto del gas está constituido esencialmente por un gas no oxidante tal como nitrógeno, argón o helio. El gas comprende cualquier concentración finita de H_2 , aunque son desventajosas concentraciones de H_2 menores que aproximadamente 1,0% a causa del tiempo que requieren para reducir la superficie del soporte. Preferiblemente, el gas comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en volumen de H_2 y, muy preferiblemente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en volumen de H_2 .

La duración preferida del calentamiento de la superficie del catalizador depende de la velocidad de transferencia de masa del agente reductor a la superficie del catalizador. Cuando el agente reductor es un gas no oxidante que comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en volumen de H_2 , preferiblemente, la superficie se calienta durante aproximadamente 15 min a aproximadamente 24 horas a una temperatura de aproximadamente 550°C a aproximadamente 900°C a una velocidad espacial en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5.000 $hora^{-1}$. Más preferiblemente, la velocidad espacial es de aproximadamente 10 a aproximadamente 2.500 $hora^{-1}$ y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 750 $hora^{-1}$. En la realización muy preferida, el tratamiento por calor se realiza a las temperaturas y las velocidades preferidas anteriores durante un tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas. El calentamiento de la superficie a velocidades espaciales de menos de aproximadamente 1 $hora^{-1}$ es desventajoso porque es posible que no se destruyan suficientemente los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del soporte de carbón. Por otra parte, el calentamiento de la superficie a velocidades espaciales de más de aproximadamente 5.000 $hora^{-1}$ no es económico.

Generalmente no son necesarios, o incluso deseados, los grupos funcionales que contienen oxígeno preexistentes en la superficie del soporte de carbón para obtener una dispersión y retención adecuadas del metal noble. Sin que ello signifique un condicionamiento por una teoría particular, se cree que esta etapa de calentamiento intensifica la interacción de platino-carbón sobre el catalizador por eliminación de los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del soporte de carbón, incluidos los formados al depositar el metal noble sobre la superficie. Se cree que estos grupos funcionales que contienen oxígeno son sitios de anclaje inestables para el metal noble porque tienen tendencia a interferir con las interacciones potencialmente más fuertes entre el metal noble y el soporte de carbón. El calentamiento solo descompondrá y, por tanto, eliminará muchos de los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del soporte de carbón. Sin embargo, por el calentamiento de la superficie en presencia de un agente reductor (por ejemplo, H_2), son capaces de ser eliminados más grupos funcionales que contienen oxígeno.

Si la relación de átomos de carbón a átomos de oxígeno en la superficie del soporte de carbón es inferior a aproximadamente 20:1 antes de depositar el metal noble sobre la superficie de carbón, preferiblemente se reduce la superficie usando el tratamiento de reducción antes descrito a alta temperatura en fase gas a una temperatura superior a aproximadamente 500°C, aunque opcionalmente se pueda tratar la superficie con otros medios reductores adicionalmente

a la reducción a alta temperatura en fase gas. Por otra parte, si la superficie del soporte de carbón tiene una relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno que como mínimo es de aproximadamente 20:1 antes de depositar el metal noble sobre la superficie, se pueden usar varias alternativas de medios reductores en vez de la reducción a alta temperatura en fase gas.

5

La superficie del catalizador se puede reducir, al menos parcialmente, tratándola con una amina, tal como urea, una solución que comprende iones amonio (por ejemplo, formiato u oxalato amónico) o amoniaco gas, siendo los más preferidos amoniaco gas o una solución que contiene iones amonio. Preferiblemente, este tratamiento con amina se usa adicionalmente a otros de reducción y, muy preferiblemente, se usa antes de la reducción a alta temperatura en fase gas. En una de estas realizaciones, el metal noble se deposita sobre la superficie tratando ésta con una solución de un precursor del metal noble que contiene iones amonio. Alternativamente, después de depositar el metal noble sobre la superficie del soporte, se puede lavar el soporte con una solución que comprende iones amonio o se puede poner en contacto el soporte con un gas que comprende amoniaco. Muy preferiblemente, la superficie del catalizador se lava con amoniaco acuoso diluido después de depositar el metal noble. En este caso, el catalizador se añade a agua pura y se agita durante unas pocas horas para mojar la superficie del catalizador. Seguidamente, mientras que se continúa agitando la suspensión del catalizador, se añade a la suspensión del catalizador una solución que comprende iones amonio en cantidad abundante para producir un pH de más de aproximadamente 7, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 y, muy preferiblemente, de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11,0. Dado que no son críticas la temperatura y la presión, preferiblemente esta etapa se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica. El Ejemplo 10 demuestra adicionalmente este tratamiento de reducción.

20

Para reducir la superficie del catalizador se puede usar también borohidruro sódico (NaBH_4). Como con el tratamiento con aminas, preferiblemente este tratamiento se usa adicionalmente a otros tratamientos y muy preferiblemente se usa antes de la reducción a alta temperatura en fase gas. Preferiblemente, después de depositar el metal noble sobre la superficie del soporte, el soporte se lava con una solución de NaBH_4 en presencia de NaOH a un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 14 durante un período de aproximadamente 15 a aproximadamente 180 minutos. Preferiblemente, la cantidad usada de NaBH_4 es suficiente para reducir todo el metal noble. Dado que no son críticas la temperatura y la presión, preferiblemente esta etapa se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica. El Ejemplo 12 demuestra este tratamiento de reducción.

30

Debe reconocerse que cualquiera de los tratamientos anteriores que se puede usar para reducir la superficie del catalizador se puede usar también para desoxigenar la superficie del soporte de carbón antes de depositar el metal noble sobre la superficie.

35 C. Uso del catalizador de oxidación

El catalizador antes descrito se puede usar para reacciones de oxidación en fase líquida. Entre los ejemplos de tales reacciones están incluidas la oxidación de alcoholes y polioles para formar aldehídos, cetonas y ácidos (por ejemplo, la oxidación de 2-propanol para formar acetona y la oxidación de glicerol para formar gliceraldehído, dihidroxiacetona, o ácido glicérico); la oxidación de aldehídos para formar ácidos (por ejemplo, la oxidación de formaldehído para formar ácido fórmico y la oxidación de furfural para formar ácido 2-furancarboxílico); la oxidación de aminas terciarias para formar aminas secundarias (por ejemplo, la oxidación de ácido nitrilotriacético ("NTA") para formar ácido iminodiacético ("IDA"); la oxidación de aminas secundarias para formar aminas primarias (por ejemplo, la oxidación de IDA para formar glicina) y la oxidación de varios ácidos (por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético) para formar dióxido de carbono y agua.

45

El catalizador antes descrito es especialmente útil en reacciones de oxidación en fase líquida a niveles de pH inferiores a 7 y, en particular a niveles de pH inferiores a 3. También es especialmente útil en presencia de disolventes, reactivos, intermedios o productos que solubilizan los metales nobles. Una de tales reacciones es la oxidación de PMIDA, una sal de PMIDA o un éster de PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina, una sal de N-(fosfonometil)glicina o un éster de N-(fosfonometil)glicina en un medio que tiene niveles de pH en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2. La descripción siguiente describirá particularmente el uso del catalizador antes descrito para efectuar la escisión oxidante de PMIDA, una sal de PMIDA o un éster de PMIDA para formar N-(fosfonometil)glicina, una sal de N-(fosfonometil)glicina o un éster de N-(fosfonometil)glicina. Pero debe tenerse en cuenta que los principios que se exponen en lo siguiente son aplicables en general a otras reacciones oxidantes en fase líquida, especialmente a las que se realizan a niveles de pH inferiores a 7 y a las que implican disolventes, reactivos, intermedios o productos que solubilizan metales nobles.

55

Para iniciar la reacción de oxidación de PMIDA es preferible cargar el reactor con el sustrato de PMIDA (esto es, PMIDA, una sal de PMIDA o un éster de PMIDA), el catalizador y el disolvente en presencia de oxígeno. Muy preferiblemente, el disolvente es agua, aunque son también adecuados otros disolventes (por ejemplo, ácido acético glacial).

60

La reacción se puede llevar a cabo en una amplia variedad de sistemas de reactores por lotes, semicontinuos y continuos. La configuración del reactor no es crítica. Entre las configuraciones de reactores convencionales adecuados están incluidos, por ejemplo, reactores tanque con agitación, reactores de lecho fijo, reactores de lecho percolador, reactores de lecho fluido, reactores de flujo de burbuja, reactores de flujo-retención y reactores de flujo en paralelo, siendo con frecuencia muy preferidos los reactores tanque con agitación.

65

La Figura 1 presenta un ejemplo de una realización de tipo por lotes que se puede usar de acuerdo con esta invención. En esta realización particular, el sustrato de oxidación (por ejemplo, PMIDA, una sal de PMIDA o un éster de PMIDA) se introduce en un reactor tanque 3 con agitación junto con un disolvente (muy preferiblemente agua) y oxígeno (por ejemplo, oxígeno puro o aire). El catalizador se mantiene en un tanque de acogida 1 del catalizador (también denominado "tanque de reciclado del catalizador") y luego se traslada al reactor tanque 3 con agitación para catalizar la reacción de oxidación. Después de haberse consumido por la reacción de oxidación la totalidad del sustrato de oxidación, la mezcla de reacción 4 (que incluye el producto de reacción y el catalizador) se pasa a un tanque de mantenimiento de filtro 5 y luego a un filtro 7 en el que se separa sustancialmente la totalidad del catalizador de sustancialmente todo el producto de reacción para obtener una corriente del catalizador 9 (que contiene el catalizador y, típicamente, una cantidad residual del producto de reacción), y una corriente 8 de producto que sustancialmente contiene todo el producto de reacción. La corriente de catalizador 9 se dirige al tanque de acogida 1 del catalizador mientras que la corriente 8 de producto de reacción prosigue para procesamiento posterior para uso comercial. Debe señalarse, sin embargo, que, alternativamente, una parte de la corriente 8 de producto puede reciclarse al reactor tanque 3 con agitación para suministrar formaldehído o ácido fórmico para que actúen como agente reductor de sacrificio durante una subsiguiente reacción de oxidación por lotes, como se discute más adelante. Por ejemplo, la corriente 8 de producto de reacción se puede hacer pasar a través de un evaporador (no representado) en el que precipita esencialmente la totalidad del producto N-(fosfonometil)glicina y se forma una corriente separada (no representada) que contiene formaldehído evaporado, ácido fórmico y agua que se recicla (toda o parte) al reactor tanque 3 con agitación. A causa de que se está reciclando agua, este esquema de reciclado tiene el beneficio adicional de conservar agua y reducir el volumen de desechos.

Cuando la reacción de oxidación se realiza en un sistema de reactor continuo, el tiempo de residencia en la zona de reacción puede variar ampliamente dependiendo del catalizador específico y las condiciones empleadas. Típicamente, el tiempo de residencia puede variar en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 120 minutos. Preferiblemente, el tiempo de residencia es de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 minutos y, más preferiblemente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 minutos. Cuando la reacción de oxidación se realiza en un reactor por lotes, típicamente, el tiempo de reacción varía en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 120 minutos. Preferiblemente, el tiempo de reacción es de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 minutos y, más preferiblemente, de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos.

En sentido amplio, la reacción se puede practicar de acuerdo con la presente invención en un amplio intervalo de temperaturas y a presiones que van desde subatmosféricas a superatmosféricas. El uso de condiciones suaves (por ejemplo, temperatura ambiente y presión atmosférica) tiene obvias ventajas económicas en cuanto a que se puede usar un equipo menos caro. Sin embargo, el trabajar a altas temperaturas y presiones superatmosféricas, si bien aumenta los costes de la planta (coste del equipo y costes operativos), tiende a mejorar la transferencia de fases entre la fase líquida y la fase gas (por ejemplo, la fuente de oxígeno) y aumenta la velocidad de oxidación del PMIDA.

Preferiblemente, la reacción del PMIDA se realiza a una temperatura de aproximadamente 20° a aproximadamente 180°C, más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 140°C y, muy preferiblemente, de aproximadamente 80°C a 110°C. A temperaturas superiores a 180°C, las materias primas tienden a descomponerse lentamente.

Generalmente, la presión durante la oxidación del PMIDA depende de la temperatura usada. Preferiblemente la presión es suficiente para prevenir que la mezcla de reacción hierva. Si como fuente de oxígeno se usa gas que contiene oxígeno, preferiblemente, la presión es adecuada para causar que el oxígeno se disuelva en la mezcla de reacción a una velocidad suficiente de manera que no se limite la oxidación del PMIDA por un suministro inadecuado de oxígeno. Preferiblemente, la presión es como mínimo igual a la presión atmosférica. Más preferiblemente, la presión es de aproximadamente 206 a aproximadamente 896 kPa.

Preferiblemente, la concentración de catalizador es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso ([masa de catalizador + masa total de reacción] x 100%). Más preferiblemente, la concentración del catalizador es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5% en peso, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5% en peso, todavía más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0% en peso y, muy preferiblemente, de aproximadamente 0,75%. Concentraciones mayores que aproximadamente 10% en peso son difíciles de filtrar. Por otra parte, concentraciones menores que aproximadamente 0,1% en peso tienden a producir velocidades de reacción inaceptablemente bajas.

La concentración del sustrato de PMIDA en la corriente de suministro no es crítica. Se prefiere el uso de una solución saturada del sustrato de PMIDA aunque, por razones de fácil operatividad, el procedimiento puede practicarse también a concentraciones menores o mayores del sustrato de PMIDA en la corriente de suministro. Si el catalizador está presente en la mezcla de reacción en forma finamente dividida, se prefiere usar una concentración tal que todos los reactivos y el producto N-(fosfonometil)glicina queden en solución de manera que se pueda recuperar el catalizador para reutilización mediante, por ejemplo, filtración. Por otra parte, concentraciones mayores tienden a aumentar el rendimiento del reactor. Alternativamente, si el catalizador está presente como una fase estacionaria a través de la cual pasan el medio de reacción y la fuente de oxígeno, puede ser posible usar concentraciones más altas de reactivos de manera que precipite parte del producto N-(fosfonometil)glicina.

Debe tenerse en cuenta que, en relación a muchos procedimientos comerciales que se practican, esta invención permite usar temperaturas más altas y concentraciones del sustrato de PMIDA mayores para preparar N-(fosfonometil)glicina a la vez que se minimiza la formación de subproductos. En los procedimientos comerciales comúnmente practicados, es económicamente beneficioso minimizar la formación del subproducto NMG formado por reacción de la N-(fosfonometil)glicina con el subproducto formaldehído. Típicamente, con esos procedimientos y catalizadores se usan temperaturas de aproximadamente 40°C a aproximadamente 90°C y concentraciones de sustrato de PMIDA inferiores a aproximadamente 9,0% en peso [(masa de sustrato de PMIDA + masa total de reacción) x 100%] para conseguir rendimientos eficaces en cuanto a coste y minimizar la generación de desechos. A tales temperaturas, típicamente, la solubilidad máxima de N-(fosfonometil)glicina es inferior a aproximadamente 6,5%. Sin embargo, con el catalizador y el procedimiento de reacción de la presente invención se minimizan la pérdida de metal noble del catalizador y la desactivación del catalizador y el formaldehído se oxida más eficazmente, lo que permite temperaturas tal altas como 180°C o mayores con soluciones de PMIDA y suspensiones del sustrato de PMIDA. El uso de temperaturas y concentraciones en el reactor más altas permite aumentar la producción del reactor, reduce la cantidad de agua que se debe eliminar antes de aislar la N-(fosfonometil)glicina sólida y reduce el coste de fabricación de la N-(fosfonometil)glicina. Esta invención proporciona así beneficios económicos sobre muchos procedimientos comerciales practicados comúnmente.

Normalmente, se puede usar (especialmente a una temperatura de reacción de aproximadamente 20° a aproximadamente 180°C) una concentración del sustrato de PMIDA de hasta aproximadamente 50% en peso [(masa del sustrato de PMIDA + masa total de reacción) x 100%]. Preferiblemente, se usa una concentración de sustrato de PMIDA de hasta aproximadamente 25% en peso (en particular a una temperatura de reacción de aproximadamente 60°C a aproximadamente 150°C). Más preferiblemente, se usa una concentración de sustrato de PMIDA de aproximadamente 12 a aproximadamente 18% en peso (en particular a una temperatura de reacción de aproximadamente 100° a aproximadamente 130°C). Se pueden usar concentraciones inferiores a 12% en peso, pero su uso es menos económico porque se produce menos producto N-(fosfonometil)glicina en cada ciclo del reactor y se debe eliminar más agua y usar más energía por unidad del producto N-(fosfonometil)glicina producida. A menudo, temperaturas más bajas (esto es, temperaturas inferiores a 100°C) tienden a ser menos ventajosas porque la solubilidad del sustrato de PMIDA y el producto N-(fosfonometil)glicina se reducen a tales temperaturas.

La fuente de oxígeno para la reacción de oxidación de PMIDA puede ser cualquier gas que contiene oxígeno o un líquido que comprende oxígeno disuelto. Preferiblemente, la fuente de oxígeno es un gas que contiene oxígeno. Tal como se usa en esta memoria, “un gas que contiene oxígeno” es cualquier mezcla gaseosa que comprende oxígeno molecular que opcionalmente puede comprender uno o más diluyentes que no son reactivos con el oxígeno o con el reactivo o el producto en las condiciones de reacción. Son ejemplos de tales gases, aire, oxígeno molecular puro u oxígeno molecular diluido con helio, argón, nitrógeno u otros gases no oxidantes. Por razones económicas, la fuente de oxígeno muy preferiblemente es aire u oxígeno molecular puro.

El oxígeno se puede introducir por cualquier medio convencional en el medio de reacción de manera que mantenga la concentración de oxígeno disuelto en la mezcla de reacción al nivel deseado. Si se usa un gas que contiene oxígeno, preferiblemente éste se introduce en el medio de reacción de manera que se maximice el contacto del gas con la solución de reacción. Tal contacto se puede obtener, por ejemplo, dispersando el gas a través de un difusor tal como un vidriado poroso o por agitación, sacudidas u otros procedimientos conocidos por los expertos en la técnica.

La velocidad de suministro de oxígeno preferiblemente es tal que la velocidad de la reacción de oxidación del PMIDA no esté limitada por el suministro de oxígeno. Sin embargo, si la concentración de oxígeno disuelto es demasiado alta, la superficie del catalizador tiende a oxidarse perjudicialmente, lo que, a su vez, tiende a originar más lixiviación y a disminuir la actividad del formaldehído (lo que, a su vez, conduce a producir más NMG).

Generalmente se prefiere usar una velocidad de suministro de oxígeno tal que como mínimo se utilice aproximadamente 40% del oxígeno. Más preferiblemente, la velocidad de suministro de oxígeno es tal que como mínimo se utilice aproximadamente 60% del oxígeno. Aún más preferiblemente, la velocidad de suministro de oxígeno es tal que como mínimo se utilice aproximadamente 80% del oxígeno. Muy preferiblemente, la velocidad de suministro es tal que como mínimo se utilice aproximadamente 90% del oxígeno. Tal como se usa en esta memoria, el porcentaje de oxígeno utilizado es igual a: (la velocidad de consumo total de oxígeno + la velocidad de suministro de oxígeno) x 100%. El término “velocidad de consumo total de oxígeno” significa la suma de: (i) la velocidad de consumo de oxígeno (“ R_i ”) de la reacción de oxidación del sustrato de PMIDA para formar el producto N-(fosfonometil)glicina y formaldehído, (ii) la velocidad de consumo de oxígeno (“ R_{ii} ”) de la reacción de oxidación de formaldehído para formar ácido fórmico, y (iii) la velocidad de consumo de oxígeno (“ R_{iii} ”) de la reacción de oxidación de ácido fórmico para formar dióxido de carbono y agua.

En una realización de esta invención, se suministra oxígeno al reactor como se ha descrito antes hasta que se ha oxidado el grueso de la masa del sustrato de PMIDA y luego se disminuye la velocidad de suministro de oxígeno (por ejemplo, utilizando una velocidad menor de la fuente de oxígeno, o usando una fuente de oxígeno que tiene una concentración reducida de O_2 (por ejemplo, aire) a una velocidad de suministro volumétrico que preferiblemente es no mayor que la velocidad volumétrica de suministro de la fuente original de oxígeno). Preferiblemente, esta velocidad reducida de suministro se usa después de que se ha consumido aproximadamente 75% del sustrato de PMIDA. Más preferiblemente, la velocidad reducida de suministro se usa después de que se ha consumido aproximadamente 80% del sustrato de PMIDA. Preferiblemente, la velocidad reducida de suministro de oxígeno se mantiene durante un tiempo de

aproximadamente 2 a aproximadamente 40 minutos, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 minutos y, muy preferiblemente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 minutos. Mientras que se está suministrando oxígeno a la velocidad reducida, preferiblemente, la temperatura se mantiene a la misma temperatura o a una temperatura ligeramente más baja que la temperatura a la que se realiza la reacción antes de purgar el aire.

5 Análogamente, la presión se mantiene al mismo nivel, o ligeramente inferior, que la presión a la que se realiza la reacción antes de la purga de aire. El uso de una velocidad reducida de suministro de oxígeno cerca del final de la reacción del PMIDA hace que se reduzca la cantidad de formaldehído residual presente en la solución de reacción sin producir cantidades perjudiciales de AMPA por oxidación del producto N-(fosfonometil)glicina.

10 Con esta invención se pueden observar pérdidas reducidas de metal noble si en la solución de reacción se introduce o mantiene un agente reductor de sacrificio. Entre los agentes reductores adecuados están incluidos formaldehído, ácido fórmico y acetaldehído. Muy preferiblemente se usan ácido fórmico, formaldehído o mezclas de ellos (que se pueden obtener ventajosamente, por ejemplo a partir de corrientes de desecho de este procedimiento). Si a la solución de reacción se añaden pequeñas cantidades de ácido fórmico, formaldehído o una combinación de ellos, frecuentemente, el catalizador realizará con preferencia la oxidación del ácido fórmico o el formaldehído antes de la oxidación del sustrato de PMIDA, y posteriormente será más activo en la oxidación del ácido fórmico y el formaldehído durante la oxidación de PMIDA. Preferiblemente, se añade de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0% en peso ([masa de ácido fórmico, formaldehído o una combinación de ellos + masa total de reacción] x 100%) de agente reductor de sacrificio, más preferiblemente se añade de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3,0% en peso de agente reductor de sacrificio y, muy preferiblemente, se añade de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de agente reductor de sacrificio.

En una realización, preferiblemente se separa por filtración el catalizador después de la oxidación del PMIDA. El producto N-(fosfonometil)glicina se puede aislar luego por precipitación, por ejemplo, por evaporación de una porción de agua y enfriamiento. El ácido fórmico y el formaldehído sin reaccionar se recuperan de la mezcla del producto de N-(fosfonometil)glicina en un evaporador para formar una corriente de vapor de cabecera que contiene formaldehído y ácido fórmico evaporados y que se condensan y reciclan (en parte o totalmente) a la mezcla de reacción para uso en ciclos posteriores. En este caso, la corriente de reciclado se puede usar también para solubilizar el sustrato de PMIDA en los ciclos posteriores.

30 Típicamente, la concentración de N-(fosfonometil)glicina en la mezcla producto puede ser tan alta como de 40% en peso o mayor. Preferiblemente, la concentración de N-(fosfonometil)glicina es de aproximadamente 5 a aproximadamente 40%, más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 9 a aproximadamente 15%. Típicamente, las concentraciones de formaldehído en la mezcla producto son inferiores a aproximadamente 0,5% en peso, más preferiblemente inferiores a aproximadamente 0,3% y, aún más preferiblemente, inferiores a aproximadamente 0,15%.

Debe reconocerse que el catalizador de esta invención tiene la capacidad de ser reutilizable para varios ciclos (esto es, se puede usar para catalizar múltiples lotes de sustrato) dependiendo del grado de oxidación a que ha llegado su superficie con el uso. Incluso después de que el catalizador se haya oxidado fuertemente, puede reutilizarse después de haber sido reactivado. Para reactivar un catalizador que tiene una superficie fuertemente oxidada, preferiblemente, la superficie se lava primeramente para eliminar restos orgánicos de la superficie. Luego se reduce preferiblemente de la misma manera que se reduce un catalizador después de haber sido depositado el metal noble sobre la superficie del soporte, según se ha descrito antes.

45 D. *Uso de un promotor suplementario*

En muchos procedimientos convencionales, cuando es deseable que un catalizador contenga un promotor, el promotor se predeposita sobre la superficie del catalizador mediante, por ejemplo, técnicas de depósito del promotor descritas antes (esta etapa de depósito frecuentemente la realiza el fabricante del catalizador). Esta etapa de depósito, sin embargo, añade costes al procedimiento de preparación del catalizador. Se ha encontrado que, para evitar estos costes adicionales, los beneficios aportados por un promotor (por ejemplo, selectividad, actividad intensificada y/o estabilidad del catalizador intensificadas) se pueden obtener mezclando simplemente un promotor (esto es, un “promotor suplementario”) directamente con un catalizador que contiene un metal noble, con soporte de carbón (en particular con los catalizadores reducidos descritos antes). Esta mezcla se puede realizar, por ejemplo, directamente en una mezcla de reacción en la que está realizándose la reacción de oxidación catalizada por el catalizador. Alternativamente, por ejemplo, esta mezcla se puede realizar separadamente de la reacción de oxidación, como puede ser en un tanque de acogida del catalizador.

60 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que ciertos metales y/o compuestos metálicos actúan como promotores complementarios en una reacción de oxidación catalizada por un catalizador que contiene un metal noble, soportado por carbón. Más en particular, se ha encontrado que tales promotores complementarios son eficaces en cuanto a intensificar la capacidad del metal noble en catalizadores de carbón para catalizar la oxidación de sustratos tales como formaldehído, ácido fórmico y ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Se ha encontrado que los promotores suplementarios son especialmente útiles en la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-(fosfonometil)glicina (glifosato), en la que son eficaces para intensificar la catálisis de la conversión deseada a glifosato, la oxidación del subproducto formaldehído a ácido fórmico y la oxidación del subproducto ácido fórmico a dióxido de carbono. Se ha encontrado que los promotores suplementarios son útiles tanto en la oxidación *in situ* de estos subproductos en

ES 2 301 897 T3

la zona de la reacción de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, como en la oxidación de formaldehído acuoso y fracciones de ácido fórmico obtenidas por destilación o evaporación de la masa de reacción de glifosato.

Dependiendo de la aplicación, el (los) promotor(es) suplementario(s) puede(n) ser, por ejemplo, estaño, cadmio, magnesio, manganeso, rutenio, níquel, cobre, aluminio, cobalto, bismuto, plomo, titanio, antimonio, selenio, hierro, renio, zinc, cerio, zirconio, telurio, sodio, potasio, vanadio, galio, tántalo, niobio, rubidio, cesio, lantano y/o germanio. Con frecuencia el (los) promotor(es) más preferido(s) es (son) bismuto, plomo, germanio, telurio, titanio, cobre y/o níquel.

En una realización particularmente preferida, el promotor suplementario es bismuto. Se ha encontrado que, de acuerdo con esta invención, el bismuto es especialmente eficaz para intensificar la selectividad de un catalizador que contiene un metal noble, soportado por carbón, (en particular el catalizador reducido descrito antes) cuando se usa para catalizar la oxidación de un sustrato de PMIDA (por ejemplo, PMIDA o una de sus sales) para formar un producto de N-(fosfonometil)glicina (por ejemplo, N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales). Más específicamente, se ha encontrado que la presencia de bismuto causa un aumento de la cantidad del subproducto ácido fórmico que se oxida catalíticamente. En algunos casos (en particular cuando el catalizador comprende estaño como promotor de superficie del catalizador), se ha encontrado también que la presencia de bismuto causa un aumento de la cantidad del subproducto formaldehído que se oxida catalíticamente. Esta mayor destrucción de uno o ambos de estos subproductos causa, a su vez, que se forme menos subproducto NMG (se cree que esto se debe a que la formación de cada molécula del subproducto NMG requiere (a) dos moléculas de formaldehído, o (b) una molécula de ácido fórmico y una molécula de formaldehído). Además, se ha encontrado que, en algunos casos (especialmente cuando se usa más de un promotor), la presencia de bismuto puede también reducir la cantidad de metal noble que se lixivia del soporte de carbón del catalizador durante la oxidación del sustrato de PMIDA.

En otra realización preferente de esta invención se usa telurio como promotor suplementario. Se ha encontrado de acuerdo con esta invención que, como en la realización anterior en la que se incorpora bismuto como promotor suplementario, la presencia de telurio es también eficaz para intensificar la selectividad de un catalizador que contiene un metal noble, con soporte de carbón (en particular el catalizador reducido descrito antes) cuando se usa para catalizar la oxidación de un sustrato de PMIDA (por ejemplo, PMIDA o una de sus sales) para formar un producto de N-(fosfonometil)glicina (por ejemplo, N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales). Más en particular, los solicitantes han encontrado además que el telurio puede incrementar la actividad del catalizador en la oxidación del PMIDA. Además, los solicitantes han encontrado que la lixiviación del metal noble del soporte de carbón del catalizador se puede reducir durante la oxidación de un sustrato de PMIDA por la presencia de telurio en el medio de reacción (en particular cuando también está presente bismuto).

En una realización muy preferente, como promotores suplementarios se usan bismuto y telurio, ambos.

La mezcla del promotor suplementario y el catalizador preferiblemente se realiza en medio líquido. Como se ha indicado antes, esta mezcla se puede realizar, por ejemplo, directamente en un medio de reacción en el que está teniendo lugar la reacción de oxidación que está siendo catalizada por el catalizador. Cuando, sin embargo, la reacción de oxidación se realiza a presión, normalmente se cierra el recipiente de reacción y, consecuentemente, con frecuencia se prefiere mezclar el catalizador con el promotor suplementario separadamente del recipiente de reacción, por ejemplo en un tanque de acogida del catalizador o de reciclado.

Típicamente, el promotor suplementario se introduce en el líquido de mezcla en forma de un compuesto inorgánico u orgánico que contiene el promotor suplementario. El compuesto que contiene el promotor puede ser soluble o insoluble en el líquido, pero típicamente es al menos parcialmente soluble. El grupo funcional unido al átomo de promotor suplementario generalmente no es crítico (aunque preferiblemente es un grupo funcional agronómicamente aceptable). Típicamente, por ejemplo, entre los compuestos adecuados están incluidos óxidos, hidróxidos, sales de hidrácidos inorgánicos, sales de oxiácidos inorgánicos, sales de ácidos orgánicos alifáticos o aromáticos y fenatos.

Entre los compuestos que contienen bismuto adecuados están incluidos, por ejemplo, compuestos inorgánicos u orgánicos en el que el (los) átomo(s) de bismuto está(n) en un nivel de oxidación mayor que 0, (por ejemplo, 2, 3, 4 o 5), muy preferiblemente 3. Entre los ejemplos de tales compuestos de bismuto adecuados están incluidos:

1. Óxidos de bismuto. Entre ellos están incluidos, por ejemplo, BiO , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 y similares.
2. Hidróxidos de bismuto. Entre ellos, por ejemplo, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ y similares.
3. Sales de bismuto de hidrácidos inorgánicos. Entre ellos están incluidos, por ejemplo, cloruro de bismuto (por ejemplo, BiCl_3), bromuro de bismuto (por ejemplo, BiBr_3), yoduro de bismuto (por ejemplo, BiI_3), telururo de bismuto (por ejemplo, Bi_2Te_2) y similares. Típicamente, los haluros de bismuto son menos preferidos porque tienden a ser corrosivos para el equipo del proceso.
4. Sales de bismuto de oxiácidos inorgánicos. Entre ellas están incluidas, por ejemplo, sulfito de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato de bismutito (por ejemplo, $(\text{BiO})\text{HSO}_4$), nitrito de bismutito (por ejemplo, $(\text{BiO})\text{NO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), nitrato de bismuto

(por ejemplo, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, conocido también como “nitrato de bismuto pentahidratado”), nitrato de bismutilo (por ejemplo, $(\text{BiO})\text{NO}_3$, también conocido como “subnitrato de bismuto”, “óxido de nitrato de bismuto” y “oxinitrato de bismuto”), nitrato doble de bismuto y magnesio, (por ejemplo, $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), fosfito de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_3(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), fosfato de bismuto (por ejemplo, BiPO_4), pirofosfato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$), carbonato de bismutilo (por ejemplo, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, también conocido como “subcarbonato de bismuto”), perclorato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), antimoniato de bismuto (por ejemplo, BiSbO_4), arseniato de bismuto ($\text{Bi}(\text{AsO}_4)_3$), selenito de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_2(\text{SeO}_2)_3$), titanato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$) y similares. Entre estas sales están incluidas también sales de bismuto de oxiácidos derivados de metales de transición, incluidos, por ejemplo, vanadato de bismuto (por ejemplo, BiVO_4), niobiato de bismuto (por ejemplo, BiNbO_4), tantalato de bismuto (BiTaO_4), cromato de bismuto ($\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)$), dicromato de bismutilo (por ejemplo, $(\text{BiO})_3\text{Cr}_2\text{O}_7$), cromato de bismutilo (por ejemplo, $\text{H}(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), cromato doble de bismutilo y potasio (por ejemplo, $\text{K}(\text{BiO})\text{CrO}_4$), molibdato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$), molibdato doble de bismuto y sodio (por ejemplo, $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$), wolframato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$), permanganato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{MnO}_4$), zirconato de bismuto (por ejemplo, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$) y similares.

5. Sales de bismuto de ácidos orgánicos alifáticos o aromáticos. Entre ellas están incluidos, por ejemplo, acetato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$), propionato de bismutilo (por ejemplo, $(\text{BiO})\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$), benzoato de bismuto (por ejemplo, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$), salicilato de bismutilo (por ejemplo, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$), oxalato de bismuto (por ejemplo, $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Bi}_2$), tartrato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), lactato de bismuto (por ejemplo, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)\text{OBi} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), citrato de bismuto (por ejemplo, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Bi}$) y similares.
6. Fenatos de bismuto. Entre ellos están incluidos, por ejemplo, galato de bismuto (por ejemplo, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{Bi}$), pirogalato de bismuto (por ejemplo, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{OBi})(\text{OH})$) y similares.
7. Miscelánea de otros compuestos de bismuto orgánicos e inorgánicos. Entre ellos están incluidos, por ejemplo, fosfuro de bismuto (por ejemplo, BiP), arseniuro de bismuto (por ejemplo, Bi_3As_4), bismutato sódico (por ejemplo, NaBiO_3), ácido bismuto-tiocianico (por ejemplo, $\text{H}_2(\text{Bi}(\text{BNS})_5) \cdot \text{H}_3(\text{Bi}(\text{CNS})_6)$), sal sódica del ácido bismuto-tiocianico, sal potásica del ácido bismuto-tiocianico, trimetilbismutina (por ejemplo, $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$), trifenilbismutina (por ejemplo, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), oxiclورو de bismuto (por ejemplo, BiOCl), oxyoduro de bismuto (por ejemplo, BiOI) y similares.

En una realización preferente, el compuesto de bismuto es un óxido de bismuto, hidróxido de bismuto o una sal de bismuto de un oxiácido inorgánico. 2O_3) porque no contiene un contraión que pueda contaminar el producto de reacción final.

Entre los compuestos que contienen telurio adecuados figuran, por ejemplo, compuestos inorgánicos u orgánicos en los que el (los) átomo(s) de telurio está(n) en un nivel de oxidación mayor que 0 (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o 6), muy preferiblemente 4. Entre los ejemplos de compuestos de telurio adecuados están incluidos:

1. Óxidos de telurio. Entre éstos están incluidos, por ejemplo, TeO_2 , Te_2O_3 , Te_2O_5 , TeO_3 y similares.
2. Sales de telurio de hidrácidos inorgánicos. Entre ellas están incluidos, por ejemplo tetracloruro de telurio (por ejemplo, TeCl_4), tetrabromuro de telurio (por ejemplo, TeBr_4), tetrayoduro de telurio (por ejemplo, TeI_4) y similares.
3. Sales de telurio de oxiácidos inorgánicos. Entre éstas están incluidos, por ejemplo, ácido telurioso (por ejemplo, H_2TeO_3), ácido telúrico (por ejemplo, H_2TeO_4 o $\text{Te}(\text{OH})_6$), nitrato de telurio. Más preferiblemente, el compuesto de bismuto es nitrato de bismuto (por ejemplo, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), carbonato de bismutilo (por ejemplo, $(\text{BiO})_3\text{CO}_3$) u óxido de bismuto (por ejemplo, Bi_2O_3) siendo muy preferido el óxido de bismuto (III) (esto es, Bi (por ejemplo, $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{HNO}_3$) y similares.
4. Miscelánea de otros compuestos de telurio orgánicos e inorgánicos. Entre éstos están incluidos, por ejemplo, dicloruro de dimetiltelurio, óxido de plomo-telurio, isopropóxido de telurio, telurato amónico, telurio-tiourea y similares.

En una realización preferente, el compuesto de telurio es un óxido de telurio o una sal de telurio de un hidrácido inorgánico. Más preferiblemente, el compuesto de telurio es dióxido de telurio (por ejemplo, TeO_2), tetracloruro de telurio (por ejemplo, TeCl_4) o ácido telúrico (por ejemplo, $\text{Te}(\text{OH})_6$), siendo muy preferido el tetracloruro de telurio.

La cantidad preferida del promotor suplementario introducido en la zona de reacción depende de, por ejemplo, la masa del catalizador que contiene el metal noble, con soporte de carbón (esto es, la masa total de soporte de carbón, metal noble y cualquier otro componente del catalizador), la masa de la mezcla de suministro total para reacción y la concentración del sustrato de oxidación.

Por lo general, la relación de masa del promotor suplementario a masa de catalizador que contiene metal noble, con soporte de carbón, cargado en el reactor es, preferiblemente, de como mínimo aproximadamente 1:15.000, más

preferiblemente de como mínimo aproximadamente 1:5.000, aún más preferiblemente de como mínimo aproximadamente 1:2.500 y, muy preferiblemente, de como mínimo aproximadamente 1:1.000. Aunque es factible practicar la presente invención sin perjudicar la reacción de oxidación cuando la relación de masa del promotor suplementario a masa del catalizador que contiene metal noble, con soporte de carbón, es tan grande como de aproximadamente 1:750, aproximadamente 1:500, aproximadamente 1:300 o incluso mayor que aproximadamente 1:50 o 1:40, se ha encontrado que las relaciones más bajas preferidas antes descritas son eficaces para la mayoría de las aplicaciones específicas descritas en la presente invención, a la vez que se reduce la cantidad de promotor suplementario consumido.

Preferiblemente, la relación de masa del promotor suplementario a total de masa de reacción cargada en el reactor es de, como mínimo, aproximadamente 1:1.000.000, más preferiblemente de como mínimo aproximadamente 1:100.000, aún más preferiblemente de como mínimo aproximadamente 1:40.000 y, muy preferiblemente, de aproximadamente 1:40.000 a aproximadamente 1:15.000. Aunque normalmente se pueden usar relaciones mayores que 1:8.000, sin perjuicio de la reacción de oxidación, generalmente se prefiere que la relación sea inferior a 1:8.000 (en particular cuando el promotor suplementario es bismuto).

La relación de masa del promotor suplementario a masa del sustrato de oxidación (por ejemplo, PMIDA o una de sus sales) cargado en el reactor preferiblemente es como mínimo aproximadamente 1:100.000, más preferiblemente como mínimo 1:10.000, aún más preferiblemente como mínimo aproximadamente 1:4.000 y, muy preferiblemente, de aproximadamente 1:4.000 a aproximadamente 1:2.000. Aunque normalmente se pueden usar relaciones mayores que 1:1.000 sin detrimento de la reacción de oxidación, generalmente se prefiere que la relación sea inferior a 1:1.000 (en particular cuando el promotor suplementario es bismuto).

Cuando para la reacción se usa un catalizador en partículas de metal noble con soporte de carbón, el catalizador y el promotor suplementario se pueden cargar en un medio de reacción líquido en el que se realiza la reacción. Por ejemplo, en la preparación de N-(fosfonometil)glicina (glifosato), el catalizador y el promotor suplementario se pueden cargar en un medio acuoso que contiene ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA) y luego se introduce oxígeno en el medio de reacción para la oxidación de PMIDA a glifosato. El promotor suplementario se puede cargar en una relación en masa a la carga de catalizador de como mínimo aproximadamente 1:15.000, preferiblemente de como mínimo aproximadamente 1:5.000, más preferiblemente de como mínimo aproximadamente 1:2.500 y, muy preferiblemente, de como mínimo aproximadamente 1:1.000. A medida que transcurre la oxidación de PMIDA a glifosato se forman los subproductos formaldehído y ácido fórmico. El catalizador es eficaz para catalizar no sólo la oxidación de PMIDA, sino también la posterior oxidación de formaldehído a ácido fórmico y la de ácido fórmico a dióxido de carbono. La presencia del promotor suplementario es eficaz para intensificar la oxidación catalítica de estos productos, en especial para la conversión de ácido fórmico en CO₂.

Cuando las reacciones de oxidación se realizan en un reactor tanque con agitación en el que el catalizador está en suspensión en el medio de reacción, el catalizador se separa de la mezcla de reacción, preferiblemente por filtración, y se recicla al reactor para posterior oxidación de PMIDA y los mencionados subproductos. Este reactor tanque con agitación puede funcionar al modo de lotes o en régimen continuo. Alternativamente se puede usar un lecho de catalizador fijo o fluido. En un procedimiento en continuo, el PMIDA, el formaldehído y el ácido fórmico se oxidan en una zona de reacción continua a la que se suministra continua o intermitentemente un medio de reacción acuoso que comprende PMIDA y se extrae continua o intermitentemente una mezcla de reacción que comprende glifosato, introduciéndose el promotor suplementario en la zona de reacción continua o intermitentemente.

Se ha observado que la adición de una carga discreta de promotor suplementario a la primera carga de una serie de ciclos sucesivos de reacción por lotes es eficaz para intensificar la actividad del catalizador para la oxidación de ácido fórmico y formaldehído a lo largo de la serie de ciclos de reacción, sin añadir posteriormente más promotor suplementario de una fuente externa. Se ha observado además que el promotor suplementario está presente en el catalizador reciclado, habiendo sido aparentemente depositado sobre él por haber sido adsorbido por el metal noble o el soporte de carbón. Después de múltiples ciclos, sobre el catalizador se puede encontrar sólo una fracción del promotor suplementario añadido al primer lote de la serie. Sin embargo, cuando el promotor suplementario se introduce en el primer lote en las cantidades descritas antes, aparentemente, la fracción que queda en el catalizador es suficiente para promover la oxidación del formaldehído y ácido fórmico a lo largo de la serie de lotes en la que el catalizador reciclado de un lote anterior sustancialmente es la única fuente de promotor suplementario para los ciclos de reacción sucesivos de los lotes de la serie. Se ha encontrado que una sola adición de promotor suplementario en una relación en masa al catalizador de aproximadamente 1:2.500 es eficaz para promover la oxidación de subproductos en series de 20 o más, típicamente de 50 o más, más típicamente por encima de 100 ciclos de reacción por lotes. Opcionalmente, después se puede añadir otra carga discreta de promotor suplementario al medio de reacción para un lote posterior, que constituye el primero de otra serie de ciclos de reacción de oxidación en la que el catalizador de reciclado de un lote anterior de tal serie es sustancialmente la única fuente de promotor para los sucesivos ciclos de reacción por lotes de la serie siguiente de reacciones por lotes.

Análogamente, cuando al medio de reacción se añade promotor suplementario en un reactor tanque con agitación continua, la adición de promotor suplementario en una sola cantidad discreta es eficaz para intensificar la eficacia del catalizador para la oxidación de formaldehído y ácido fórmico en múltiples giros del reactor de una tanda de reacción continua. No se hace adición alguna de promotor suplementario hasta el inicio de una segunda tanda de reacción. A este fin, una tanda de reacción está constituida por un período de oxidación de formaldehído y ácido fórmico desde el momento de cualquier adición discreta de promotor suplementario a la zona de reacción hasta el momento de la

ES 2 301 897 T3

siguiente adición de promotor suplementario a la zona de reacción, y típicamente puede consistir en 50 o más, más típicamente en más de 100 giros del volumen de trabajo del reactor.

Como se ha indicado, sólo una fracción del promotor suplementario añadido al primer lote de un ciclo queda sobre el catalizador después de múltiples ciclos de una serie de tandas de reacción por lotes, o después de múltiples giros de una tanda de reacción continua. Sin embargo, el promotor suplementario permanece eficaz para intensificar la oxidación de un sustrato que comprende formaldehído o, especialmente, ácido fórmico, si el sustrato está en contacto con el agente oxidante en una zona de reacción que comprende el medio de reacción líquido y en la que la relación en masa de promotor suplementario al catalizador en tal zona de reacción es, como mínimo, de aproximadamente 1:200.000, preferiblemente como mínimo aproximadamente 1:70.000, más preferiblemente como mínimo aproximadamente 1.30.000 y, muy preferiblemente, como mínimo aproximadamente 1:15.000. En la medida en que sustancialmente la única fuente de promotor suplementario para el reactor puede ser el catalizador de reciclado, se prefiere además que el promotor suplementario esté presente en o sobre el reactor de reciclado en las mismas proporciones, esto es, como mínimo aproximadamente 1:200.000, preferiblemente como mínimo aproximadamente 1:70.000, más preferiblemente como mínimo aproximadamente 1.30.000 y, muy preferiblemente, como mínimo aproximadamente 1:15.000.

El contenido del promotor suplementario de la zona de reacción se expresa también como relación en masa al componente metal noble del catalizador. Por ejemplo, para un 5% de metal noble sobre el catalizador de carbón, la relación de promotor suplementario a metal noble debe ser como mínimo aproximadamente 1:10.000, preferiblemente 1:3.500, más preferiblemente 1:1.800, muy preferiblemente, 1:700. Generalmente, estas preferencias prevalecen en el intervalo del contenido de metal noble del catalizador de metal noble sobre carbón que, típicamente es de aproximadamente 0,5 a 20% de metal noble. Sin embargo, cuando el contenido de metal noble es relativamente alto, por ejemplo, próximo a 20%, el promotor suplementario puede ser eficaz en relaciones en masa al metal noble relativamente bajas, incluso tan bajas como 1:40.000.

Cuando el promotor suplementario se añade en una cantidad discreta al comienzo de una serie de ciclos de reacción por lotes, o al comienzo de una tanda de reacción continua según se ha definido antes, se añade en una relación en masa al componente metal noble del catalizador de como mínimo aproximadamente 1:750, preferiblemente como mínimo 1:250, más preferiblemente como mínimo 1:125 y, muy preferiblemente, como mínimo 1:50. Como se ha indicado antes, la relación preferida de promotor suplementario a metal noble puede variar con el contenido de metal noble del catalizador. Así por ejemplo, cuando el contenido de metal noble del catalizador se aproxima a 20% en peso, el promotor suplementario puede ser eficaz cuando se añade en una relación en masa al metal noble de 1:3.000 o más alta, más preferiblemente de como mínimo aproximadamente 1:1.000, 1:500 o 1:200.

Adiciones periódicas discretas de promotor suplementario pueden ser ventajosas porque proporciones excesivas de promotor suplementario, si bien maximizan la eficacia del catalizador para la oxidación de ácido fórmico y formaldehído, pueden retardar la oxidación de PMIDA. Añadiendo el promotor suplementario sólo periódicamente, las proporciones de promotor suplementario depositado sobre el catalizador y presentes en la zona de reacción pueden decaer bastante rápidamente a un intervalo residual cuasiestacionario en el que el promotor suplementario permanece eficaz para intensificar la actividad catalítica para la oxidación de formaldehído o ácido fórmico sin retardar significativamente la velocidad o la cuantía de oxidación del PMIDA. De hecho, si bien las preferencias de la relación en masa indicadas antes se aplican a la oxidación de formaldehído y ácido fórmico, la relación en masa puede estar en un intervalo óptimo intermedio para una reacción que comprende la conversión de PMIDA en glifosato. Así, el contenido óptimo de promotor suplementario dentro de la zona de reacción de la oxidación de PMIDA y en el catalizador de reciclado para tal reacción puede ser menor que 1:15.000, por ejemplo puede estar en el intervalo de 65.000 a 1:25.000.

El depósito de promotor suplementario sobre la superficie de un metal noble en un catalizador de carbón en un medio de reacción da por resultado la formación de un nuevo complejo de catalizador que comprende el catalizador y el promotor. El componente catalítico del complejo catalizador puede comprender además un promotor de superficie que comprende un metal diferente del promotor suplementario o, en algunos casos, que comprende el mismo metal. Se cree que el promotor suplementario se deposita por adsorción desde el medio de reacción y permanece desorbible desde la superficie del catalizador al medio del catalizador. Si bien una fracción operativa del promotor suplementario residual resiste la desorción quedando adherido al catalizador a lo largo de múltiples ciclos de reacción (o a lo largo de una tanda extendida de un sistema continuo de reacción) como se ha explicado aquí antes, típicamente, el promotor suplementario es más desorbible que el promotor de superficie que se aplica en el procedimiento de preparación del catalizador.

Como se ha descrito antes, el catalizador se prepara en el primer caso depositando el metal noble y opcionalmente el promotor de superficie sobre un soporte de carbón para formar un precursor de catalizador y reduciendo luego el precursor de catalizador para producir el catalizador de reacción. El nuevo complejo de catalizador se forma por posterior depósito del promotor suplementario sobre el catalizador de oxidación, típicamente por adsorción a la superficie de carbón o el metal noble. Ventajosamente, el promotor suplementario se mezcla con el catalizador de oxidación en el medio de reacción de manera que el promotor se deposita desde el medio de reacción sobre la superficie del catalizador. Se entenderá sin embargo que, como alternativa, el promotor suplementario se puede premezclar con el catalizador de oxidación en otro medio líquido para formar el complejo de catalizador, después de lo cual, el complejo de catalizador se puede introducir en el medio de reacción para usarlo en la realización de la reacción de oxidación.

Debe reconocerse que, dependiendo de los efectos deseados, se puede usar más de un promotor suplementario. Además, cada promotor suplementario puede provenir de más de una fuente. Además, el catalizador que contiene metal noble, soportado sobre carbón, puede contener ya sobre su superficie una cantidad de un metal que es el mismo metal que el del promotor suplementario, como acontece cuando (a) el catalizador se fabrica con tal metal sobre su superficie, o (b) el catalizador es un catalizador usado que se ha recuperado de una mezcla de reacción previa en la que estaba presente el metal (por ejemplo, como promotor suplementario).

En una realización particularmente preferente, el catalizador que contiene metal noble, soportado sobre carbón, comprende en sí también uno o más promotores de superficie de catalizador sobre su superficie, como se ha descrito antes (véanse Secciones A y B(3)). Cuando el catalizador se está usando en la oxidación de un compuesto de PMIDA y el promotor suplementario es bismuto, se prefiere en particular que el catalizador contenga estaño y/o hierro (la presencia de estaño tiende a ser particularmente útil para aumentar la oxidación del subproducto formaldehído además de para incrementar la oxidación del subproducto ácido fórmico).

En muchos casos, después de haber combinado un promotor suplementario y un catalizador que contiene metal noble, soportado sobre carbón, al menos una porción del promotor suplementario se deposita sobre la superficie del soporte de carbón y/o el metal noble del catalizador y, consecuentemente, queda retenido por el catalizador. A causa de que el catalizador retiene el promotor, típicamente, el catalizador se puede reciclar para uso en la catálisis de la oxidación de subsiguientes cantidades del sustrato de oxidación (por ejemplo, el catalizador se puede usar para oxidar lotes adicionales del sustrato de oxidación, o se puede usar en un procedimiento continuo de oxidación) mientras que aún se retienen los beneficios del promotor suplementario. Y, a medida que disminuyen con el tiempo del uso los efectos del promotor suplementario, se pueden mezclar periódicamente con el catalizador cantidades de reposición de promotor suplementario fresco para reavivar los efectos y/o lograr otros resultados deseados (por ejemplo, niveles de ácido fórmico disminuidos). Cuando, por ejemplo, el catalizador se usa en múltiples reacciones por lotes, la reposición se puede realizar, por ejemplo, después de haber usado el catalizador en al menos aproximadamente 20 reacciones de oxidación por lotes (más preferiblemente, después de haberlo usado en al menos aproximadamente 30 reacciones de oxidación por lotes y, muy preferiblemente, después de haberlo usado en al menos aproximadamente 100 reacciones o más de oxidación por lotes). Cuando se repone periódicamente el catalizador con promotor suplementario fresco, la mezcla para la reposición se puede efectuar durante la reacción de oxidación o, más preferiblemente, separadamente de la reacción de oxidación que está catalizando el catalizador.

En una realización particularmente preferente, se mezcla un promotor suplementario con un catalizador usado (esto es, un catalizador que se ha usado en una o varias reacciones de oxidación previas). Típicamente, la actividad y/o la selectividad deseada de un catalizador disminuye con el uso a lo largo de varios ciclos. Así por ejemplo, la actividad de un catalizador que contiene un metal noble, soportado sobre carbón, para oxidar subproductos (por ejemplo, formaldehído y/o ácido fórmico) de la reacción de oxidación de PMIDA, frecuentemente tiende a disminuir a medida que se usa el catalizador, lo que causa que se destruya menos ácido fórmico y/o formaldehído y, consecuentemente, se produzca una cantidad mayor de NMG. Eventualmente, de hecho, esta actividad disminuirá a un nivel en el que no se oxida una cantidad inaceptable de ácido fórmico y/o formaldehído, causando consecuentemente a menudo que se produzca una cantidad inaceptable de compuestos de NMG (esto es, la selectividad del catalizador para producir compuestos de N-(fosfonometil)glicina a partir de compuestos de PMIDA disminuirá a un nivel inaceptable). Tradicionalmente, cuando la actividad del catalizador para oxidar los subproductos alcanza un punto así, el catalizador se estima que es inutilizable y, consecuentemente, se recicla (esto es, es reactivado) mediante un procedimiento que consume tiempo y a veces es costoso, o se desecha totalmente. Se ha descubierto de acuerdo con esta invención, sin embargo, que tal catalizador se puede “reavivar” (esto es, se puede aumentar a un nivel aceptable la selectividad del catalizador para producir el compuesto de N-(fosfonometil)glicina) mezclando el catalizador con un promotor suplementario, en particular bismuto o telurio. Con otras palabras, se puede usar el promotor suplementario para modificar el comportamiento del catalizador y alargar la vida del catalizador.

Se ha observado que un promotor suplementario (en particular el bismuto) puede causar una ligera disminución de la velocidad de oxidación del PMIDA. En tal caso, la velocidad de oxidación puede aumentarse típicamente, al menos en parte, aumentando la cantidad de oxígeno suministrado a la mezcla de reacción, manteniendo un caudal relativamente alto de oxígeno durante la reacción a lo largo de un período de tiempo extendido, y/o aumentando la presión. Cuando, sin embargo, aumenta el caudal de oxígeno, preferiblemente no se aumenta en una cuantía que cause que la superficie del catalizador sea superoxidada perjudicialmente. Así, preferiblemente, el caudal incrementado de oxígeno se mantiene a un nivel tal que como mínimo se utilice aproximadamente 40% (más preferiblemente como mínimo aproximadamente 60%, aún más preferiblemente como mínimo aproximadamente 80% y, muy preferiblemente, como mínimo aproximadamente 90%) del suministro de oxígeno.

E. Oxidación del ácido fórmico o formaldehído sin reaccionar

Como se ha descrito en las Secciones IV.C y IV.D, los catalizadores y promotores suplementarios son útiles en una variedad de reacciones de oxidación, incluidas la oxidación de aldehídos para formar ácidos (por ejemplo, la oxidación de formaldehído a ácido fórmico) y la oxidación de varios ácidos (por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético) para formar dióxido de carbono y agua. Así, se ha encontrado que los catalizadores y promotores suplementarios descritos antes en este documento se pueden emplear para la oxidación catalítica de ácido fórmico y/o el formaldehído sin reaccionar recuperados de la mezcla del producto de N-(fosfonometil)glicina obtenida en un procedimiento para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético según se ha descrito antes.

Como corriente de desecho de la fabricación de N-(fosfonometil)glicina por oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético pueden quedar sin reaccionar o se pueden generar cantidades considerables de formaldehído y/o ácido fórmico. Típicamente, el exceso de formaldehído y/o ácido fórmico se recupera de la mezcla del producto N-(fosfonometil)glicina en un evaporador para formar una corriente de vapor de cabecera que comprende formaldehído, ácido fórmico y/o agua. En una realización, descrita antes, el formaldehído y el ácido fórmico evaporados de esta corriente de vapor se pueden condensar y reciclar (en todo o parte) a la mezcla de reacción de PMIDA para su uso en posteriores ciclos o para solubilizar el sustrato de PMIDA. Sin embargo, en otros casos, puede ser necesario o preferirse tratar la corriente de formaldehído o ácido fórmico condensado para cumplir los requerimientos ambientales en cuanto a desechos, o para reducir los costes de obtención de agua del procedimiento. Por ejemplo, en la patente U.S. nº. 5.606.107, que se incorpora a esta memoria por referencia, se describe un procedimiento para tratar una corriente acuosa de formaldehído y ácido fórmico.

En la Figura 2, que se considera ahora, se ilustra una realización de la oxidación del ácido fórmico y/o el formaldehído producido como subproducto de la producción de N-(fosfonometil)glicina por oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. En esta realización, por ejemplo, la corriente 8 del producto de reacción de la Figura 1 se hace pasar a través de un evaporador 10 en el que se precipita esencialmente la totalidad del producto 11 N-(fosfonometil)glicina y se forma una corriente 15 de vapor de agua de cabecera que contiene formaldehído, ácido fórmico y agua evaporados. La concentración de formaldehído y/o ácido fórmico en la corriente 15 de vapor que sale del evaporador 10 puede ser tan alta como de aproximadamente 7.500 ppm con concentraciones medias típicas de formaldehído de aproximadamente 6.000 ppm y concentraciones medias típicas de ácido fórmico de aproximadamente 4.000 ppm.

La corriente de vapor 15 se condensa luego y el condensado se hace pasar luego a una unidad de recuperación de cabecera de un evaporador que comprende un reactor de oxidación 21 en el que se oxidan el ácido fórmico y/o el formaldehído con oxígeno en presencia de un catalizador que comprende un metal noble sobre un soporte de carbón en partículas. La reacción de oxidación se puede llevar a cabo en una amplia variedad de sistemas de reacción, incluidos sistemas de reacción por lotes, semicontinuos o continuos, prefiriéndose un sistema de reactor continuo. La configuración del reactor no es crítica. Entre las configuraciones convencionales de reactores adecuados están incluidos, por ejemplo, reactores tanque con agitación, reactores de lecho fijo, reactores de lecho percolador, reactores de lecho fluidizado, reactores de flujo con burbujas, reactores de flujo-retención y reactores de flujo en paralelo, siendo preferidos los reactores tanque en régimen continuo con agitación. Consecuentemente, se ha encontrado que un reactor tanque con agitación continua, de una etapa, es especialmente eficaz y que tal sistema de reactor continuo en una etapa es muy preferido.

Preferiblemente, la mezcla de la reacción de oxidación circula a través de una unidad 25 de microfiltración para separar una corriente de agua purificada 27 de la suspensión 29 del catalizador. La corriente 27 de agua purificada se puede descargar o preferiblemente reciclar al proceso para producir N-(fosfonometil)glicina por oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Preferiblemente, la suspensión 29 del catalizador se recicla para posterior uso en el reactor de oxidación 21. Las unidades 25 de microfiltración adecuadas pueden incluir cualquier aparato de filtración convencional para separar una suspensión de una corriente acuosa, siendo adquirible comercialmente de Mott Metallurgical Corp de Farmington, CT, una unidad de microfiltración preferida que comprende un filtro de flujo cruzado, como un filtro HyPulse®.

En una realización típica utilizando un sistema continuo de reacción de oxidación, se carga periódicamente el catalizador en partículas en la unidad de recuperación de cabecera del evaporador. Después de aproximadamente 4 meses es necesario reemplazar la masa de catalizador del reactor de oxidación así como los microfiltros debido a la reducción de la capacidad causada por un taponamiento gradual del microfiltro. Generalmente, el taponamiento del microfiltro es debido a un aumento del oxígeno disuelto en el sistema del reactor. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que el uso de un promotor suplementario descrito antes (en particular bismuto, telurio o una combinación de bismuto y telurio) intensifica la oxidación de formaldehído y/o ácido fórmico de manera que se ha de cargar menos catalizador en el reactor de oxidación que la cantidad estándar al cabo de 4 meses de funcionamiento. Preferiblemente, un promotor suplementario es suficiente para reducir la cantidad de catalizador a cargar en el reactor de oxidación en aproximadamente 20%, más preferiblemente en aproximadamente 30% y, muy preferiblemente, en aproximadamente 40%. Es más importante que se ha encontrado que el uso de un promotor suplementario como se ha descrito antes (en particular bismuto, telurio o una combinación de bismuto y telurio) intensifica la actividad y/o selectividad del catalizador de manera que se puede prolongar la vida del catalizador, reduciendo así la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema de reacción, por lo que también se prolonga la vida eficaz entre los cambios de la unidad de microfiltración. Más en particular, el uso de un promotor suplementario de acuerdo con la presente invención es suficiente para prolongar la vida eficaz del catalizador en al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente en al menos aproximadamente 15% y, muy preferiblemente, en al menos aproximadamente 20%.

V. Ejemplos

Los ejemplos siguientes pretenden simplemente ilustrar y explicar más la presente invención. Esta invención, por tanto, no debe limitarse a cualquiera de los detalles de estos ejemplos.

Ejemplo 1

Medida del volumen de poro del soporte de carbón

5 Para adquirir los datos se usó un instrumento Micromeritics ASAP 2000 de medida de la superficie específica y la distribución del volumen de poro. La determinación de la superficie específica total implica exponer un peso conocido de un sólido a una presión definida de un gas adsorbible no específico a temperatura constante, por ejemplo, a la temperatura del nitrógeno líquido, -196°C . Durante el equilibrado, moléculas de gas salen del grueso del gas para ser adsorbidas sobre la superficie, lo que causa una disminución del número medio de moléculas del grueso del gas, lo que, a su vez, hace que disminuya la presión. Se registra la presión relativa del gas, p , como fracción de la presión de saturación, p_0 , del gas. Combinando esta disminución de la presión con el volumen del recipiente y de la muestra, aplicando la ley de los gases perfectos se puede calcular la cantidad (esto es, el número de moléculas) de gas adsorbido. Estos datos se miden a presiones relativas (p/p_0) de aproximadamente 0,1 a 0,3, para las que típicamente se aplica la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para la adsorción de multicapas. Conocido el número de moléculas, es posible calcular la superficie específica usando la superficie transversal “conocida” del adsorbido. Para los casos en los que se produce sólo la adsorción física debida a fuerzas de Van der Waals (esto es, isothermas de Langmuir de tipo I), la determinación de la superficie específica a partir de los cambios de presión se realiza usando la ecuación de BET. El tamaño de poro y la distribución del tamaño de poro se calculan obteniendo los datos de presión relativa próximos a $p/p_0 = 1$, esto es, en el régimen en que se presenta adsorción en multicapas y condensación por capilaridad. Aplicando la ecuación de Kelvin y los procedimientos desarrollados por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), se puede obtener el volumen y la superficie de poro.

Ejemplo 2

25 *Desoxigenación a alta temperatura de un soporte de carbón*

Los procedimientos de desoxigenación a alta temperatura que se describen seguidamente se pueden usar con cualquier soporte de carbón para producir un soporte de carbón desoxigenado.

30

Desoxigenación en una etapa a alta temperatura n°. 1 usando gas de NH_3 /agua

35 Se puso en un tubo de cuarzo de 1,9 cm de D.I. x 40,6 cm de longitud un soporte de carbón activo (2,5 g). El tubo se conectó a una corriente de gas resultante de una corriente de N_2 de purga a 70-100 ml/min a través de una solución acuosa de NH_4OH al 10% a 70° . El tubo de cuarzo se puso luego en un horno tubular precalentado de 30,5 cm y se pirolizó a 930°C durante 60 min, luego se enfrió a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno seco sin contacto con el aire.

40

Desoxigenación en una etapa a alta temperatura n°. 2 usando gas de NH_3 /agua

45 Se puso en un tubo de cuarzo de 1,9 cm de D.I. x 35,6 cm de longitud un soporte de carbón activo (3,55 g). El tubo se conectó a una corriente de gas de NH_3 a un caudal de 50 ml/min y 89 ml/min de vapor de agua y luego se puso en un horno tubular precalentado de 30,5 cm y se pirolizó a 930°C durante 30 min, luego se enfrió a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno seco sin contacto con el aire.

50 Para demostrar las ventajas de desoxigenar el soporte de carbón antes de dispersar el metal noble sobre la superficie del soporte, se compararon los comportamientos de los dos catalizadores siguientes: uno que tenía un soporte de carbón que se había desoxigenado usando el tratamiento anterior antes de dispersar platino sobre su superficie; otro que tenía un soporte de carbón SA-30 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA), que se usó en la condición de recepción de Westvaco. Se dispersó platino sobre las superficies de los soportes de carbón usando la técnica que se describe en el Ejemplo 3 más adelante. Luego se redujeron los catalizadores. En un experimento, los catalizadores se redujeron usando NaBH_4 (véase para el protocolo el Ejemplo 12). En un segundo experimento los catalizadores se redujeron calentándolos en 20% de H_2 y 80% de argón durante 8 horas a 640°C .

60 Los catalizadores reducidos se usaron para catalizar la oxidación de PMIDA a N-(fosfonometil)glicina (esto es, “glifosato”) usando las condiciones de reacción expuestas en el Ejemplo 5. La Tabla 1 presenta los resultados. El uso del soporte de carbón desoxigenado da por resultado unos valores de desorción de CO más bajos, menos lixiviación del metal noble, mayor actividad para el formaldehído y tiempos de reacción más cortos.

65

TABLA 1

Efecto de la desoxigenación del soporte de carbón antes de dispersar el metal noble sobre su superficie

Tratamiento de desoxigenación	Desorción de CO del soporte de carbón, (mmol/g)	Reducción	Pt en solución, (µg/g de glifosato producido)	CH ₂ O (mg/g de glifosato producido)	Tiempo de reacción ¹ (min)
Desoxigenación n°. 2 a alta temperatura en una etapa	0,23	Reducido con NaBH ₄ (Ej. 12)	8,6	28,5	35,1
SA-30, usado en la condición de recepción	1,99	Lo mismo	54,3	43,1	62,7
Desoxigenación n°. 2 a alta temperatura en una etapa	0,23	8 horas a 640°C en 20% de H ₂ y 80% de Ar	4,8	15,6	29,8
SA-30, usado en la condición de recepción	1,99	Lo mismo	31	19,7	50,7

1. Cuando se ha consumido 98% del PMIDA o más.

Ejemplo 3

Depósito de platino sobre la superficie de un soporte de carbón

Se pusieron en suspensión durante 2 horas en 2 l de agua 20 gramos de carbón activo SA-30 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA). Luego se añadieron a gotas, a lo largo de 3-4 horas, 2,81 g de H₂PtCl₆ disueltos en aproximadamente 900 ml de agua. Después de haber añadido completamente la solución de H₂PtCl₆, se agitó la suspensión durante 90 minutos más. El pH de la suspensión se ajustó luego a 10,5 usando NaOH y se agitó durante 10 a 14 horas más. La suspensión resultante se filtró y se lavó con agua hasta que el filtrado alcanzó una conductividad constante. La torta húmeda se secó en vacío a 125°C de 10 a 24 horas. Este material produjo, después de reducción, 5% de platino sobre carbón.

Debe reconocerse que el procedimiento anterior se puede usar también para depositar platino sobre la superficie de otros soportes.

ES 2 301 897 T3

Ejemplo 4

Reducción con hidrógeno a alta temperatura de un soporte de carbón

- 5 Aproximadamente 5,8 g de un catalizador seco no reducido constituido por 5% de platino sobre soporte de carbón NUCHAR SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, VA) se deshidrataron *in situ* a 150°C en argón durante 1 hora antes de reducir a 640°C durante 11 horas con H₂ al 20% en argón. Después de enfriar a temperatura ambiente en 20% de H₂ en argón, el catalizador estaba preparado para su uso.
- 10 Debe reconocerse que el procedimiento anterior se puede usar también para calentar otros soportes de carbón.

Ejemplo 5

- 15 *Uso del catalizador para oxidar PMIDA a N-(fosfonometil)glicina*

Este ejemplo demuestra el uso de la reducción a alta temperatura en fase gas para mejorar el comportamiento del catalizador.

- 20 Se calentó a 640°C durante 4-6 horas en presencia de 20% de H₂, 80% de Ar un catalizador de Aldrich constituido por 5% de platino sobre soporte de carbón activo (n°. 20.593-1 del catálogo de Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI). Luego se usó para catalizar la oxidación de PMIDA a glifosato. Su comportamiento se comparó con el comportamiento de una muestra del catalizador de Aldrich que se usó en estado de recepción de Aldrich.
- 25 La reacción de oxidación de PMIDA se realizó en un reactor de vidrio de 200 ml usando 11,48 g de PMIDA, 0,5% de catalizador (sobre base en seco), una masa total de reacción de 140 g, una temperatura de 90°C, una presión de 345 kPa, una velocidad de agitación de 900 rpm y un caudal de oxígeno de 100 ml/min.

- 30 La Tabla 2 presenta los resultados. El catalizador reducido por hidrógeno a alta temperatura tenía menos lixiviación, una mejor actividad para el formaldehído y producía menos NMG También, el tiempo de reacción se acortaba en un 30% cuando se usó el catalizador reducido con hidrógeno a alta temperatura.

TABLA 2

*Oxidación de PMIDA
Resultados para 5% de Pt sobre carbón activo (n°. 20.593-1 del catál. de Aldrich)*

Catalizador	En la condición de recepción	Reducido con H ₂ a alta temperatura
PMIDA, %	0,4619	0,4430
N-(fosfonometil)glicina, %	5,58	5,54
HCO ₂ H, mg/g de prod glifosato	46,99	35,87
CH ₂ O, mg/g de prod. glifosato	32,96	14,60
NMG, mg/g de prod. glifosato	3,58	1,32
AMPA, ppm	172,5	182,0
Punto final, min	64,67	44,17
Pt disuelto, mg/g prod. glifosato	32,26	10,50
% de pérdida de Pt	0,72	0,232

Ejemplo 6

- 65 *Otros ejemplos que dan cuenta del uso de catalizador para oxidar PMIDA a N-(fosfonometil)glicina*

Este ejemplo demuestra el uso del tratamiento de reducción a alta temperatura en fase gas y el lavado con amoníaco para mejorar el comportamiento del catalizador.

ES 2 301 897 T3

Se comparó el comportamiento de 6 catalizadores en la oxidación de PMIDA. Estos catalizadores fueron: (a) un catalizador constituido por 5% de platino sobre un soporte de carbón activo (n°. 33.015-9 del catálogo de Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI), (b) el catalizador después de haber sido lavado con amoníaco (el lavado con amoníaco se realizó usando la misma técnica descrita en el Ejemplo 10, excepto que el pH de la suspensión del catalizador se ajustó a 11,0 y se mantuvo a este valor en vez de a 9,5; (c) el catalizador después de haber sido calentado a 75°C en 20% de H₂, 80% de Ar durante 4-6 horas (GPR@75°C); (d) el catalizador después de haber sido calentado a 640°C durante 4-6 horas en presencia de 20% de H₂, 80% de Ar (GPR@640°C), y (e) dos catalizadores después de haber sido lavados con amoníaco y luego calentados a 640°C durante 4-6 horas en presencia de 20% de H₂, 80% de argón. Las condiciones de la reacción de oxidación fueron las mismas del Ejemplo 5.

La Tabla 3 presenta los resultados. El catalizador no tratado presentaba una lixiviación relativamente alta y una deficiente actividad para el formaldehído. La reducción a alta temperatura en fase gas a 640°C en presencia de H₂ conduce a la máxima disminución de la lixiviación y al aumento de la actividad para el formaldehído. El calentamiento del catalizador a 75°C disminuyó la lixiviación en una cuantía menor, pero no intensificó la actividad para el formaldehído.

TABLA 3

Resultados de la oxidación de PMIDA para 5% de Pt sobre carbón activo (n°. 33.015-9 del catálogo de Aldrich)

Catalizador	En estado de recepción	Lavado con NH ₃ sin GPR	GPR@75°C	GPR@640°C	Lavado con NH ₃ + GPR@640°C	Lavado con NH ₃ + GPR@640°C
PMIDA, %	ND	ND	ND	0,097	0,083	ND
Glifosato, %	5,87	5,65	5,81	5,89	5,85	5,91
HCO ₂ H, mg/g de glifosato producido	43,46	43,65	38,97	42,14	46,91	52,12
CH ₂ O, mg/g de glifosato producido	19,39	22,73	19,85	13,78	15,70	17,61
NMG, mg/g de glifosato producido	1,27	0,89	0,89	1,00	1,31	1,68
AMPA, ppm	149,4	147,6	134,6	349,8	324,8	283,8
Punto final, min	39,33	44,33	38	31,42	34,33	33,33
Pt en solución, µg/g de glifosato producido	42,59	40,71	27,54	5,26	5,30	4,23
% de pérdida de Pt	1	0,92	0,64	0,12	0,12	0,1

1. "GPR" significa reducción en H₂.
2. "ND" significa nada detectado.

En el experimento siguiente se analizaron 5 catalizadores mientras que catalizaban la oxidación de PMIDA. Estos catalizadores fueron: (a) un catalizador constituido por 5% de Pt sobre NUCHAR SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, VA); (b) el catalizador después de haber sido tratado con NaBH₄ (véase para el protocolo el Ejemplo 12); (c) el catalizador después de haber sido calentado a 75°C en 20% de H₂ y 80% de Ar durante 4-6 horas (GPR@75°C); (d) el catalizador después de haber sido calentado a 640°C en 20% de H₂, 80% de Ar durante 4-6 horas (GPR@640°C), (e) el catalizador después de haber sido lavado con amoníaco (usando la misma técnica descrita en el Ejemplo 10) y calentado luego a 640°C en 20% de H₂ y 80% de Ar durante 4-6 horas. Las condiciones de reacción eran las mismas de las del Ejemplo 5.

ES 2 301 897 T3

La Tabla 4 presenta los resultados obtenidos. El catalizador no tratado presentaba una lixiviación de platino relativamente alta y baja actividad para el formaldehído. El catalizador presentaba también una lixiviación de platino relativamente alta y baja actividad para el formaldehído después de haber sido tratado con NaBH_4 , como lo hizo GPR@640°C. A diferencia, GPR@640°C tenía una mayor actividad para el formaldehído y menos lixiviación.

TABLA 4

Resultados de la oxidación de PMIDA usando 5% de Pt sobre NUCHAR SA-30

Catalizador	No reducido	Reducido con NaBH_4	GPR@75°C	GPR@640°C	Lavado co NH_3 + GPR@640°C
Glifosato, %	2,50	5,71	4,92	5,17	5,19
HCO_2H , mg/g de glifosato producto	59,56	51,14	57,85	30,85	38,21
CH_2O , mg/g de glifosato producto	115,28	43,13	48,52	19,67	20,79
NMG, mg/g de glifosato producto	1,64	2,17	6,41	0,37	1,73
AMPA, ppm	58,16	193,9	174,0	138,5	156,3
Punto final, min	62,67	62,67	70,67	50,67	59,33
Pt en solución. $\mu\text{g/g}$ de glifosato producto	84,00	54,29	81,30	30,95	19,27
% de pérdida de Pt	0,84	1,24	1,6	0,64	0,4

Ejemplo 7

Efecto de las relaciones C/O y O/Pt en la superficie del catalizador

Se analizó la relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno y la relación de átomos de oxígeno a átomos de platino en la superficie de varios catalizadores frescos usando un espectrómetro PHI Quantum 2000 ESCA Microprobe (Physical Electronics, Eden Prairie, MN). El análisis de superficie se realizó por espectroscopía electrónica para análisis químico ("ESCA") con el instrumento al modo de retardo con el analizador en energía de paso de banda fija (resolución constante). El análisis supone la irradiación de la muestra con rayos X blandos, por ejemplo, Al K_α (1486,6 eV), cuya energía es suficiente para ionizar los electrones del núcleo y de valencia. Los electrones expulsados abandonan la muestra con una energía cinética que es igual a la diferencia entre la radiación de excitación y la "energía de unión" del electrón (ignorando los efectos de la función de trabajo). A causa de que sólo los electrones elásticos, esto es, los que no han tenido pérdida de energía por cualquier acontecimiento inelástico, son los que se miden en el pico de fotoelectrones y a causa de que la ruta libre inelástica media de electrones en los sólidos es corta, el ESCA es inherentemente una técnica sensible a la superficie. La energía cinética de los electrones se mide usando un analizador electrostático y el número de electrones se determina usando un multiplicador de electrones. Los datos se presentan como número de electrones detectado frente a la energía de unión de los electrones. Los espectros de examen de ESCA se obtuvieron usando rayos X Al K_α monocromáticos para la excitación de los fotoelectrones con un sistema analizador para una energía de paso de banda de 117 eV. La fuente de rayos X funcionó a una potencia de 40 watts y los datos se recogieron de la mancha de 200 μm sobre la muestra que se estaba irradiando. Estas condiciones dan una alta sensibilidad pero una baja resolución de energía. Los espectros se acumularon tomando un paso de 1,0 eV a lo largo de la región de 1100 eV a 0 eV y coñadiendo barridos repetitivos para conseguir en los datos una relación señal/ruido aceptable. Se identificaron los elementos presentes y se cuantificaron usando los procedimientos estándar de procesamiento y análisis de datos suministrados con la instrumentación por el vendedor. A partir de las intensidades relativas de los picos de fotoelectrones se obtienen las concentraciones atómicas relativas de los elementos Pt/C/O. Generalmente se considera que el análisis por ESCA tiene una precisión de + 20% usando factores de respuesta tabulados para una configuración particular del instrumento.

ES 2 301 897 T3

La Tabla 5 presenta las relaciones C/O y O/Pt en la superficie de cada catalizador fresco y la cuantía de lixiviación para cada uno de los catalizadores durante una reacción de oxidación de PMIDA en un ciclo individual.

TABLA 5

Efecto de las relaciones C/O y O/Pt durante la oxidación de PMIDA¹

Catalizador	Tratamiento de reducción después de depositar el metal noble	Relación C/O	Relación O/Pt	Pt en solución, (μg/g) ²	CH ₂ O (mg/g) ³
5% de Pt sobre carbón desoxigenado ⁵	Reducido con NaBH ₄	23,7	3	ND ⁴	
El mismo	Pt(II) ⁶ 640°C/9 h/10% H ₂	35,3	17	1,2	24,44
El mismo	Reducido con NaBH ₄	21,1	3	6,9	
Nº. 33015-9 del Catál. de Aldrich	640°C/6 h/20% de H ₂	67,9	3	5,2	13,78
El mismo	75°C/6 h/20% de H ₂	13,4	10	27,5	19,85
El mismo	En estado de recepción	13,3	10	42,6	19,39
Nº. 20593-1 del Catál. de Aldrich	640°C/6 h/20% de H ₂ lavado con NH ₃ /pH 11	45,2	7	10,5	21,90
El mismo	640°C/6 h/20% de H ₂	37,7	10	10,5	14,60
El mismo	En estado de recepción	9,1	26	32,3	32,96
5% de Pt sobre carbón SA-30 Westvaco	640°C/7 h/20% de H ₂ , lavado con NH ₃ /pH 9,5	67,7	8	19,3	20,79
El mismo	640°C/8 h/20% de H ₂	63,3	8	30,9	19,67
El mismo	75°C/7 h/20% de H ₂	13,2	32	81,3	48,52

1. Las condiciones de reacción fueron las mismas del Ejemplo 5.
2. μg de Pt que se lixiviaron a solución por gramo de glifosato producido.
3. mg de formaldehído por gramo de glifosato producido.
4. "ND" significa nada detectado.
5. El soporte de carbón se desoxigenó usando la técnica de desoxigenación nº. 2 a alta temperatura en una etapa descrita en el Ejemplo 2.
6. El Pt se depositó usando diaminadinitrito de Pt(II) según es describe en el Ejemplo 11.

Ejemplo 8

Análisis de la superficie del catalizador usando análisis termogravimétrico con espectroscopia de masas en línea (TGA-MS)

Se determinó la concentración de grupos funcionales que contienen oxígeno en las superficies de varios catalizadores frescos por análisis termogravimétrico con espectroscopia de masas en línea (TG-MS) bajo helio. Para realizar

ES 2 301 897 T3

este análisis se puso en una copa de cerámica en una balanza Mettler una muestra seca (100 mg) de catalizador fresco. Luego se purgó con helio la atmósfera que rodeaba la muestra, a un caudal de 150 ml/min a temperatura ambiente durante 10 minutos. Posteriormente se elevó la temperatura desde 20°C a 900°C a la velocidad de 10°C/min y luego se mantuvo a esta temperatura durante 30 min. La desorción de monóxido de carbono y de dióxido de carbono se determinaron con un espectrómetro de masas en línea. El espectrómetro de masas se calibró en experimentos separados usando una muestra de oxalato cálcico monohidratado en las mismas condiciones.

La Tabla 6 presenta la cantidad de monóxido de carbono desorbido por gramo de cada catalizador usando TGA-MS, y la cuantía de lixiviación en cada uno de los catalizadores durante una reacción de oxidación de PMIDA en un ciclo usando las mismas condiciones del Ejemplo 5. Como lo revela la Tabla 5, la lixiviación tiende a ser menor a medida que disminuye la desorción de CO y es particularmente baja cuando la desorción es no mayor que 1,2 mmol/g (mmol de CO desorbido por gramo de catalizador).

TABLA 6

Efecto de los grupos funcionales que contienen oxígeno que desorben de la superficie del catalizador como CO durante TGA-MS

Catalizador	Tratamiento de reducción	TGA-MS (mmol/g) ¹	Pt en solución (µg/g) ²	CH ₂ O (mg/g) ³
Catalizador nº 33015-9 catál. de Aldrich	640°C/6 h/20% de H ₂	0,41	5,2	13,78
El mismo	640°C/6 h/20% de H ₂ , lavado con NH ₃ , pH 9,5	0,38	5,3	15,70
El mismo	75°C/6 h/20% de H ₂	1,87	27,5	19,85
El mismo	Lavado con NH ₃ , pH 9,5	1,59	40,7	22,73
El mismo	Usado en estado de recepción	1,84	42,6	19,39

1. mmol de CO por gramo de catalizador.
2. µg de metal noble que se lixivian a la solución por gramo de glifosato producido
3. mg de formaldehído por gramo de glifosato producido.

Ejemplo 9

Efecto de la temperatura durante la reducción a alta temperatura en fase gas

Este ejemplo demuestra el efecto de usar varias temperaturas cuando se calienta el catalizador en presencia de un agente reductor.

Se calentó a varias temperaturas en 10% de H₂ y 90% de Ar durante aproximadamente 2 horas un catalizador reducido que tenía 5% de platino sobre soporte de carbón (que se desoxigenó usando la técnica de desoxigenación a alta temperatura en una etapa nº. 1 descrita en el Ejemplo 2 antes de depositar el platino). Luego se usó el catalizador para catalizar la reacción de oxidación de PMIDA. La reacción se hizo en un reactor de vidrio de 250 ml usando 5 g de PMIDA, 0,157% de catalizador (sobre base en seco), 200 g de masa total de reacción, una temperatura de 80°C, una presión de 0 kPa y un caudal de oxígeno de 150 ml/min.

Los resultados se presentan en la Tabla 7. El aumento de la temperatura de reducción de 125°C a 600°C reduce la cuantía de la lixiviación del metal noble y aumenta la actividad de oxidación de formaldehído durante la reacción de oxidación de PMIDA a glifosato.

TABLA 7

Efecto de la temperatura de reducción

Temperatura de reducción, °C	Pt en solución normalizado ¹	CH ₂ O normalizado ²	Relación C/O	Relación O/Pt
125	1,00	0,41	26	13
200	0,44	0,80	27	14
400	0,18	0,93	42	10
500	0,14	0,95	32	14
600	0,06	1,00	40	11

1. Un valor normalizado de 1,00 corresponde a la cantidad más alta de Pt observada en solución en este experimento.
2. Un valor normalizado de 1,00 corresponde a la actividad más alta de formaldehído durante este experimento.

Ejemplo 10

Lavado del catalizador con amoníaco

Se puso en suspensión en 500 ml de agua durante 30 min un catalizador no reducido (6,22 g) constituido por 5% de platino sobre soporte de carbón activo (que se desoxigenó usando la técnica de desoxigenación a alta temperatura no. 2 descrita en el Ejemplo 2 antes de depositar el platino sobre el soporte). Luego se ajustó el pH de la suspensión a 9,5 con amoníaco acuoso diluido y la suspensión se agitó durante 1 hora, añadiéndose amoníaco acuoso periódicamente para mantener el pH a 9,5. Se filtró la suspensión resultante y se lavó una vez con aproximadamente 300 ml de agua. Luego se secó la torta húmeda a 125°C en vacío durante aproximadamente 12 horas. Este catalizador se calentó a 640°C durante 11 horas en 10% de H₂ y 90% de Ar y luego se comparó con los otros dos catalizadores constituidos por 5% de platino sobre carbón activo NUCAR (a) uno reducido a temperatura ambiente con NaBH₄ (véase para el protocolo el Ejemplo 12) y (b) uno calentado a 640°C en 10% de H₂ y 90% de Ar durante 11 horas. Las reacciones eran las mismas del Ejemplo 5.

Los resultados se presentan en la Tabla 8. La lixiviación del platino era la más baja con el catalizador que se lavó con amoníaco antes de la reducción con hidrógeno a alta temperatura.

TABLA 6

Efecto del lavado con amoníaco

Catalizador	CH ₂ O mg/g ¹	HCO ₂ H mg/g	NMG mg/g	Pt en solución µg/g
Lavado con NH ₃ , reducido con H ₂ a alta temperatura	10,62	28,79	0,83	0,50
Reducido con H ₂ a alta temperatura	14,97	27,82	1,38	4,64
Reducido con NaBH ₄ a temperatura ambiente	28,51	70,16	2,89	8,64

1. Estas cantidades son por gramo de glifosato producido.

Ejemplo 11

Uso de un precursor de metal noble menos oxidante

5 Se depositó platino sobre un soporte de carbón activo usando diaminadinitrito platino(II). Se desoxigenaron aproximadamente 20 g de un soporte de carbón activo usando la técnica de desoxigenación a alta temperatura n°. 2 descrita en el Ejemplo 2. Seguidamente se puso en suspensión en 2 litros de agua durante 2 horas. Se añadieron luego a gotas a lo largo de 3 a 4 horas aproximadamente 51,3 g de una solución al 3,4% de diaminadinitrito de platino(II) diluida con agua a 400 g. Terminada la adición, se continuó agitando durante 90 minutos más. Se reajustó el pH a 10,5 añadiendo
10 solución acuosa diluida de NaOH y se agitó durante 10 a 14 horas más. Luego se filtró la suspensión y se lavó con una abundante cantidad de agua hasta que el filtrado presentó una conductividad constante. Se secó la torta húmeda a 125°C en vacío durante 10 a 24 horas. El catalizador resultante se calentó a 640°C durante 4 a 6 horas en 10% de H₂/90% de Ar.

15 Se preparó un control usando H₂PtCl₆ para depositar platino sobre el mismo carbón. El control se calentó en las mismas condiciones del catalizador preparado usando diaminadinitrito de platino(II)

Estos catalizadores se compararon mientras que catalizaban la reacción de oxidación de PMIDA. Las condiciones de reacción eran las mismas del Ejemplo 5.

20 El catalizador preparado usando diaminadinitrito de platino(II) presentaba menos lixiviación que el control. Sólo 1,21 µg de platino por gramo de glifosato se lixiviaron a la solución, lo que era aproximadamente tres veces mejor que el control.

Ejemplo 12

Reducción de la superficie del catalizador usando NaBH₄

30 La finalidad de este ejemplo es demostrar los efectos de reducir el catalizador usando NaBH₄.

Aproximadamente 5 g de soporte de carbón activo (que se desoxigenó usando la técnica de desoxigenación a alta temperatura n°. 2 en una etapa descrita en el Ejemplo 2 antes de depositar el platino sobre el soporte) se pusieron en suspensión en aproximadamente 85 ml de agua destilada en un matraz de fondo redondo de 250 ml. La suspensión se agitó en vacío durante aproximadamente 1 hora. Seguidamente se añadieron a la suspensión aproximadamente
35 0,706 g de H₂PtCl₆ en 28 ml de agua destilada a una velocidad de aproximadamente 1 ml por 100 segundos mientras que se continuaba aplicando vacío. Después de agitar durante la noche en vacío, el reactor se puso a presión atmosférica admitiendo una corriente de nitrógeno. Después de dejar que sedimentara la suspensión, se decantaron aproximadamente 30 ml de material sobrenadante incoloro. El resto de la suspensión se pasó a un matraz de fondo
40 redondo de teflón de 100 ml. En este momento se ajustó el pH a 12,2 con 0,3 g de NaOH. Luego se añadieron 2,3 ml de NaBH₄ en NaOH 14 M a 0,075 ml/min. Seguidamente se agitó durante una hora la suspensión resultante, se filtró y se lavó 5 veces con 50 ml de agua destilada. El catalizador se secó luego a 125°C y 6 mm de Hg durante 12 horas.

45 El catalizador resultante se usó para catalizar la oxidación de PMIDA. La reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 300 ml usando 0,5% de catalizador, 8,2% de PMIDA, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 448 kPa, una temperatura de 80°C, un velocidad de agitación de 900 rpm y un caudal del suministro de oxígeno de 72 ml/min.

50 También se realizó en las mismas condiciones de reacción un experimento de control usando 5,23% de platino sobre soporte de carbón activo (que se desoxigenó usando la técnica de desoxigenación a alta temperatura en una etapa n°. 2 descrita en el Ejemplo 2, antes de depositar el platino sobre el soporte).

55 La Tabla 9 presenta los resultados usando el catalizador reducido con NaBH₄ y la Tabla 10 presenta los resultados obtenidos en el experimento de control. La reducción con NaBH₄ redujo la cuantía de la lixiviación de metal noble. También redujo la cantidad de formaldehído y NMG después de un período de uso.

60

65

ES 2 301 897 T3

TABLA 9

Resultados usando catalizador tratado con NaBH₄

Tanda no.	1	2	3	4	5	6
Glifosato, %	5,79	5,81	5,75	5,74	5,79	5,77
PMIDA, %	0,23	0,08	0,13	0,22	0,13	0,13
CH ₂ O, mg/g glifosato	28,5	31,5	47,8	38,8	41,6	45,8
HCO ₂ H, mg/g glifosato	70,2	90,5	100,5	96,6	98,8	99,0
AMPA/(MAMPA, %	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
NMG, mg/g glifosato	2,6	3,6	3,6	4,2	4,7	4,7
Pt en solución, µg/g glifos	8,64	8,60	5,22	6,96	6,91	5,20
% de pérdida de Pt	0,20	0,20	0,12	0,16	0,16	0,12

TABLA 10

Resultados usando catalizador no tratado con NaBH₄

Tanda no.	1	2	3	4	5	6
Glifosato, %	5,36	5,63	5,37	5,50	5,56	5,59
PMIDA, %	0,18	0,15	0,25	0,21	0,18	0,23
CH ₂ O, mg/g glifosato	20,9	23,6	38,4	44,2	47,7	58,3
HCO ₂ H, mg/g glifosato	27,8	63,8	96,5	98,4	102,2	102,0
AMPA/(MAMPA, %	0,04	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03
NMG, mg/g glifosato	1,5	3,0	5,4	6,9	10,6	7,3
Pt en solución, µg/g glifos	63,6	62,2	44,7	34,6	28,8	28,6
% de pérdida de Pt	1,30	1,34	0,92	0,73	0,61	0,61

Ejemplo 13

Uso de bismuto como promotor de superficie del catalizador

Se preparó una solución de 500 g constituida por Bi(NO₃)₃·5H₂O 10⁻³ M en solución 10⁻³ M de ácido fórmico. Esta solución se añadió a 500 g de una solución de formaldehído al 5% que contenía 6,0 g de 5% de platino sobre soporte de carbón activo. La solución se agitó a 40°C bajo N₂ durante la noche y luego se filtró con un embudo de Buchner. Se secó una parte alícuota y posteriormente se analizó por fluorescencia de rayos X. El catalizador tuvo una pérdida por secado ("LOD") de 63%. Se encontró que el catalizador contenía aproximadamente 3% de bismuto y 4% de platino.

Se cargaron en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml: 16,4 g de PMIDA, 4,16 g de un catalizador de carbón activo, 0,68 g del catalizador anterior que contenía 3% de bismuto y 4% de platino sobre su superficie, y 179,4 g de agua. La reacción se efectuó a una presión de 448 kPa, una temperatura de 90°C, un caudal de oxígeno de 38 ml/min y una velocidad de agitación de 900 rpm. Se dejó que la reacción procediera hasta que se agotó el PMIDA. La solución del producto se separó del catalizador por filtración y la solución se neutralizó con 6 g de una solución de NaOH al 50%. El catalizador se recicló sin purgar a lo largo de 5 tandas. El análisis de la solución de producto se hizo para cada tanda. De la misma manera que antes se hicieron los controles, excepto que no se usaron los 0,68 g del catalizador de Bi/Pt sobre carbón.

Los resultados se presentan en la Tabla 11. Las tandas que tenían el catalizador de Bi/Pt/carbón produjeron niveles más bajos de formaldehído, ácido fórmico y NMG en el producto.

TABLA 11

Resultados de la oxidación de PMIDA usando el catalizador de Pt/Bi/C

	Control n. 1	Control n. 2	1ª tanda	2ª tanda	3ª tanda	4ª tanda	5ª tanda
Glifosato, %	5,7	5,59	5,69	5,72	5,87	5,74	5,68
PMIDA, %	ND	ND	0,04	0,07	0,085	0,04	0,046
AMPA, %	0,034	0,031	0,015	0,009	0,008	DBNM ¹	DBNQ
CH ₂ O mg/g de glifos. producido	142	138	28	31	34	38	42
HCO ₂ H de glifos. producido	56	57	DBNQ	7	14	17	23
AMPA/MAMPA, %	0,047	0,041	0,021	0,014	0,013	0,014	0,013
NMG, mg/g de glifos. producido	16,3	19,3	0,7	0,9	1,4	2,3	2,6

1. DBNM = detectable, pero no cuantificado.

Ejemplo 14

Depósito de un promotor de estaño sobre un soporte de carbón

Se puso en suspensión en aproximadamente 2 l de agua carbón activo (20 g). Seguidamente se disolvieron 0,39 g de SnCl₂·2H₂O en 500 g de HNO₃ al 0,5%. La solución se añadió a gotas a la suspensión de carbón. Después de haber añadido toda la solución, se agitó la suspensión durante 2 horas. Se ajustó luego el pH a 9,5 y la suspensión se agitó durante unas pocas horas más. Seguidamente se filtró la suspensión y se lavó con una cantidad abundante de agua hasta que el filtrado alcanzó una conductividad constante. La torta húmeda se secó a 125°C en vacío, obteniéndose 1% de estaño sobre carbón. Después de secar, el 1% de estaño sobre carbón se calcinó en argón durante 6 horas a 500°C.

Para depositar platino sobre el soporte de carbón, primeramente se pusieron en suspensión 5 g del 1% de estaño sobre carbón en aproximadamente 500 ml de agua. Luego se disolvieron 0,705 g de H₂PtCl₆ en aproximadamente 125 ml de agua y la solución se añadió a gotas. Después de haber añadido toda la solución de H₂PtCl₆, la suspensión se agitó durante 2,5 horas. Se ajustó luego el pH a 9,5 con NaOH diluido y se continuó agitando durante unas pocas horas mas. Luego se filtró la suspensión y se lavó con una cantidad abundante de agua hasta que el filtrado alcanzó una conductividad constante. La torta húmeda se secó en vacío a 125°C.

Esta técnica produjo un catalizador que comprendía 5% de platino y 1% de estaño sobre carbón

Ejemplo 15

Depósito de un promotor de hierro sobre un soporte de carbón

Se pusieron en suspensión aproximadamente 5 g de carbón activo en aproximadamente 500 ml de agua. Seguidamente se disolvieron 0,25 g de FeCl₃·6H₂O en 75 ml de agua. La solución se añadió a gotas a la suspensión de carbón. Después de haber añadido toda la solución, la suspensión se agitó durante 2 horas. Luego se filtró la suspensión y se lavó con una cantidad abundante de agua hasta que el filtrado alcanzó una conductividad constante. La torta húmeda se secó en vacío a 125°C, obteniéndose 1% de hierro sobre carbón. Después de secarlo, el 1% de hierro sobre carbón se calcinó en argón a aproximadamente 500°C durante 8 horas.

Para depositar platino sobre la superficie del soporte de carbón, primeramente se pusieron en suspensión 2,5 g del 1% de hierro sobre carbón en aproximadamente 180 ml de agua. Luego se disolvieron 0,355 g de H₂PtCl₆ en aproximadamente 70 ml de agua y la solución se añadió a gotas. Después de haber añadido toda la solución, la

ES 2 301 897 T3

suspensión se agitó durante 3 horas más. Se ajustó luego el pH a aproximadamente 10,0 con NaOH diluido y se continuó agitando durante unas pocas horas más. Luego se filtró la suspensión y se lavó con una cantidad abundante de agua hasta que el filtrado alcanzó una conductividad constante. La torta húmeda se secó en vacío a 125°C.

5 Esta técnica produjo un catalizador que comprendía 5% de platino y 1% de hierro sobre carbón.

Ejemplo 16

10 *Efecto de la presencia de un metal noble sobre la superficie del soporte de carbón*

Este ejemplo demuestra las ventajas de usar un soporte de carbón que tiene un metal noble sobre su superficie para realizar la oxidación de PMIDA frente a un catalizador de carbón solo que no tiene un metal noble sobre su superficie.

15 La reacción de oxidación de PMIDA se realizó en presencia de un catalizador de carbón solo que se desoxigenó usando la técnica n°. 2 de desoxigenación a alta temperatura en una etapa descrita antes en el Ejemplo 6. La reacción se realizó en un reactor de acero inoxidable de 300 ml usando 0,365% de catalizador, 8,2% de PMIDA, una masa total de reacción de 200 g, una presión de 448 kPa, una temperatura de 90°C, una velocidad de agitación de 900 rpm y un caudal de suministro de oxígeno de 38 ml/min.

20 La Tabla 12 presenta los tiempos de reacción (esto es, el tiempo hasta consumir como mínimo 98% del PMIDA) de 5 ciclos para el catalizador de carbón solo. La Tabla 12 también presenta los tiempos de reacción para los 2 catalizadores de Pt sobre carbón del Ejemplo 12 a lo largo de 6 ciclos en las condiciones de reacción descritas en el Ejemplo 12. Como se puede ver en la Tabla 12, la desactivación del catalizador de carbón solo por ciclo generalmente
25 tiende a ser mayor (esto es, los tiempos de reacción tienden a aumentar más por ciclo) que la desactivación de los catalizadores de carbón que tienen un metal noble sobre su superficie. Aparentemente, en particular la desactivación es menor cuando el catalizador ha sido reducido con NaBH_4 después de depositar el metal noble sobre su superficie. Sin que ello signifique un condicionamiento por teoría alguna, se cree que la desactivación del catalizador reducido con NaBH_4 era menor que la desactivación de los otros catalizadores de platino sobre carbón porque el platino del catalizador reducido con NaBH_4 lixiviaba menos que el platino del otro catalizador de platino sobre carbón. Véase
30 Ejemplo 12, Tablas 9 y 10.

TABLA 12

35 *Resultados usando catalizador que no se trató con NaBH_4*

Tanda n°.	1	2	3	4	5	6
40 Tiempo de reacción. para catalizador de carbón solo, min	45,4	55,0	64,4	69,8	75,0	
45 Tiempo de reacción para catalizador de 5% de Pt/carbón reducido con NaBH_4 , min	35,1	NA ¹	NA	35,2	35,8	35,8
50 Tiempo de reacción para catalizador de 5,23% de Pt/carbón, min	40,4	42,0	44,2	44,1	44,9	52,7

65 1. No disponible debido a problemas de temperatura.

Ejemplo 17

Efecto de usar un catalizador que comprende un metal noble aleado con un promotor de superficie del catalizador

- 5 Este ejemplo demuestra las ventajas de un catalizador que comprende platino aleado con hierro.

1. *Catalizador que comprende platino aleado con hierro*

Para preparar el catalizador que comprende platino aleado con hierro, se pusieron en suspensión aproximadamente
 10 10 g de carbón activo en aproximadamente 180 ml de agua. Seguidamente se disolvieron en aproximadamente 60
 ml de agua 0,27 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1,39 g de hidrato de H_2PtCl_6 . Esta solución se añadió a gotas a la suspensión de
 carbón en un período de aproximadamente 30 min. Durante la adición, se mantuvo el pH de la suspensión añadida a
 aproximadamente 4,4-4,8 usando una solución diluida de NaOH (esto es, una solución 1,0-2,5 molar de NaOH). Luego
 se agitó la suspensión a un pH de aproximadamente 4,7 durante 30 min más. Seguidamente se calentó la suspensión
 15 a 70°C a una velocidad de aproximadamente 2°C/min bajo N_2 mientras que el pH se mantenía a aproximadamente
 4,7. Al alcanzar los 70°C, se aumentó lentamente el pH a lo largo de 30 min a 6,0 añadiendo la solución diluida de
 NaOH. Se continuó agitando durante aproximadamente 10 min hasta que el pH era constante a aproximadamente 6,0.
 La suspensión se enfrió luego bajo nitrógeno a aproximadamente 35°C. Seguidamente se filtró la suspensión y la torta
 se lavó 3 veces con aproximadamente 800 ml de agua. Luego se secó la torta a 125°C en vacío. Se obtuvo así un
 20 catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro sobre carbón después de calentar a 690°C en
 20% de H_2 y 80% de Ar durante 1-6 horas.

Se analizó este catalizador por microscopía electrónica como se describe más detalladamente en el Ejemplo 19.
 Una imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión reveló que las partículas metálicas aleadas estaban
 25 muy dispersadas y distribuidas uniformemente en el soporte de carbón (los datos en blanco representan las partículas
 metálicas; y se cree que las variaciones en la intensidad de fondo representan el cambio de la densidad local del carbón
 poroso). El tamaño medio de las partículas era de aproximadamente 3,5 nm y la distancia media entre partículas era
 de aproximadamente 20 nm. Un espectro de resolución de rayos X de alta energía reveló que estaban presentes los
 picos de platino y de hierro (los picos de cobre originados por la dispersión de las rejillas de cobre). El análisis
 30 cuantitativo del espectro de resolución de rayos X de alta energía de diferentes partículas metálicas individuales reveló
 que la composición de las partículas, dentro del error experimental, no variaba con el tamaño o la localización de las
 partículas metálicas sobre la superficie del catalizador.

2. *Catalizador en el que el platino descrito en este ejemplo estaba menos aleado con hierro*

Para preparar el catalizador de Pt/Fe/C en el que el platino estaba menos aleado con hierro (esto es, este catalizador
 tiene menos platino aleado con hierro que el primer catalizador descrito en este ejemplo), se depositaron secuencial-
 mente el platino y el hierro sobre la superficie del soporte de carbón. Se pusieron en suspensión en aproximadamente
 500 ml de agua aproximadamente 5 g de un carbón activo. El pH se ajustó a aproximadamente 5,0 con HCl 1N. Se-
 40 guidamente se disolvieron aproximadamente 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 75 ml de agua. Esta solución se añadió a gotas
 en un período de aproximadamente 60 min a la suspensión de carbón. Después de haber añadido toda la solución,
 se agitó la suspensión durante aproximadamente 2 horas. El pH se ajustó a 9,5 con solución diluida de NaOH y la
 suspensión se agitó durante una pocas horas más. Después se filtró la suspensión y se lavó con una cantidad abundante
 de agua. La torta húmeda se secó en vacío a 125°C para producir 1% en peso de hierro sobre carbón. Después de secar,
 45 este 1% de hierro sobre carbón se redujo con una atmósfera que contenía 20% de H_2 y 80% de Ar a 635°C durante
 1-6 horas. Se pusieron en suspensión en 250 ml de agua aproximadamente 2,5 g de este 1% en peso de hierro sobre
 carbón. Seguidamente se disolvieron aproximadamente 0,36 g de hidrato de H_2PtCl_6 en 65 ml de agua, solución que,
 a su vez, se añadió a la suspensión a lo largo de aproximadamente 60 min. Después de haber añadido toda la solución,
 la suspensión se agitó durante 2 horas. Luego se filtró la suspensión y se lavó con una cantidad abundante de agua. La
 50 torta se volvió a poner en suspensión en 450 ml de agua. Después de ajustar el pH de la suspensión a 9,5 con la solu-
 ción diluida de NaOH, la suspensión se agitó durante aproximadamente 45 min. Seguidamente se filtró la suspensión
 y se lavó una vez con 450 ml de agua. La torta húmeda se secó en vacío a 125°C. Esto dio por resultado un catalizador
 que contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de hierro sobre carbón después de reducción por calentamiento a la
 temperatura de 660°C en atmósfera que contenía 20% de H_2 y 80% de Ar.

3. *Comparación de los dos catalizadores*

Se compararon estos dos catalizadores mientras que catalizaban la reacción de oxidación de PMIDA. Las condicio-
 nes de reacción fueron las mismas del Ejemplo 5. La Tabla 13 presenta los resultados. El primer catalizador descrito en
 60 este ejemplo (esto es, el catalizador que comprende una mayor cantidad de platino aleado con hierro) tenía una mayor
 estabilidad con respecto a las actividades de CH_2O y HCO_2H ; el segundo catalizador descrito en este ejemplo (esto
 es, el catalizador que comprende una cantidad menor de platino aleado con hierro) se desactivó rápidamente. Además,
 el primer catalizador retuvo casi la mitad de su contenido de hierro en 25 ciclos, mientras que el segundo catalizador
 perdió la mayor parte de su hierro en el primer ciclo.

Tabla 13
Comparación del catalizador que tiene aleación de Pt/Fe con el catalizador que tiene menos aleación de Pt/Fe

Pt aleado con Fe	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6	Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9	Ciclo 10	Ciclo 11	Ciclo 12	Ciclo 13
CH ₂ O, mg/g glifos. producido	10,49		9,23		6,04		4,92		4,44		5,08		5,25
HCO ₂ H, mg/g glifos. producido	19,91		29,64		27,84		25,62		27,99		29,73		28,95
NMG, mg/g glifos. producido	0,22		0,44		0,28		0		0		0		0
Pt en soluc., µg/g glif. produc.	5,08		4,87		3,6		3,06						
% de pérdida de Pt	44		1,9		1,2		0,8						

Menos Pt aleado con Fe	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6	Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9	Ciclo 10	Ciclo 11	Ciclo 12	Ciclo 13
CH ₂ O, mg/g glifos. producido	10,16	10,7	12,24	13,56	14,68								
HCO ₂ H, mg/g glifos. producido	27,23	37,72	45,01	54,57	61,14								
NMG, mg/g glifos. producido	0	0,98	1,23	1,77	2								
Pt en soluc., µg/g glif. produc.	3,83	3,36	3,54	3,44	3,32								
% de pérdida de Pt	66	3,2	1,4	1,8	1,4								

Ejemplo 18

Preparación de un catalizador de Pt/Fe/Sn sobre carbón

- 5 Se pusieron en suspensión aproximadamente 10 g de carbón activo en aproximadamente 90 ml de agua. Seguidamente se disolvieron aproximadamente 0,2 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 250 ml de HCl 0,025 M. La solución se añadió a gotas a la suspensión de carbón. Después de haber añadido toda la solución, la suspensión se agitó durante 3 horas. Luego se ajustó lentamente el pH a 9,0 con solución diluida de NaOH (esto es, una solución de NaOH de 1, 0 a 2,5 molar) y la suspensión se agitó durante unas pocas horas más. Seguidamente se filtró la suspensión y se lavó con abundante agua hasta que el filtrado alcanzó una conductividad constante. La torta húmeda se secó en vacío a 125°C. Esto produjo 0,9% en peso de estaño sobre carbón. Aproximadamente 6 g de este 0,9% en peso de estaño sobre carbón se pusieron en suspensión en aproximadamente 500 ml de agua. Esto dio 0,9% en peso de estaño sobre carbón. Aproximadamente 6 g de este 9% en peso de estaño sobre carbón se pusieron en suspensión en aproximadamente 500 ml de agua. Luego se codisolviaron aproximadamente 0,23 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0,85 g de H_2PtCl_6 en aproximadamente 150 ml de agua y la solución se añadió a gotas a la suspensión. Después de haber añadido toda la solución, la suspensión se agitó durante 4 horas y luego se filtró para eliminar el exceso de hierro (aprox. 80% en peso). La torta húmeda se volvió a poner en suspensión en 480 ml de agua. Después se ajustó el pH de la suspensión a 9-10 con la solución diluida de NaOH y la suspensión se agitó durante unas pocas horas más. Seguidamente se filtró la suspensión y se lavó con agua abundante hasta que el filtrado alcanzó una conductividad constante. La torta húmeda se secó en vacío a 125°C. Esto produjo un catalizador que contenía 4,9% en peso de Pt, 0,9% en peso de estaño y 0,1% en peso de hierro sobre carbón después de reducción a alta temperatura por calentamiento a 700-750°C en atmósfera de 20% de H_2 y 80% de Ar durante 1-6 horas.

Ejemplo 19

Caracterización de catalizadores por microscopía electrónica

- 30 Se usaron técnicas de microscopía electrónica para analizar el tamaño, la distribución espacial y la composición de las partículas de los catalizadores preparados en el Ejemplo 17. Antes de analizar el catalizador, primeramente el catalizador se embutió en resina EM Bed 812 (Electron Microscope Sciences, Fort Washington, PA). La resina se polimerizó luego a aproximadamente 60°C durante aproximadamente 24 horas. El bloque curado resultante se cortó con un ultramicrotomo en láminas de un espesor de aproximadamente 50 nm. Estas láminas se pasaron a rejillas de cobre de malla 200 para observación por microscopía electrónica.

- 35 Los experimentos de microscopía electrónica analítica de alta resolución se efectuaron con un microscopio electrónico de barrido por transmisión Vacuum Generators (modelo n°. VG HB501, Vacuum Generators, East Brinstead, Sussex, Inglaterra) con una resolución de imagen de menos de 0,3 nm. El microscopio funcionó a 100 kV. El vacío en la zona de la cámara de muestras era de menos de aproximadamente 10⁻⁶ Pa. Para obtener imágenes de microscopía electrónica de alta resolución se usó un sistema digital de obtención de imágenes (ES Visión Data Acquisition System, EmiSpec Sys., Inc., Tempe, AZ). Para obtener espectros de resolución por rayos X de alta energía de partículas metálicas individuales se usó un espectrómetro de rayos X dispersivo de energía sin ventana (Link LZ-5 EDS Windowless Detector, modelo E5863, High Wycombe, Bucks, Inglaterra). A causa de su alta sensibilidad para números atómicos altos, para observar las partículas metálicas se usó campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF). Para obtener las imágenes de HAADF, se usó un tamaño de sonda de electrones de menos de aproximadamente 0,5 nm y, para obtener espectros de resolución por rayos X de alta energía, se usó un tamaño de sonda de menos de aproximadamente 1 nm.

Ejemplo 20

- 50 *Efecto de un promotor suplementario*

Este ejemplo presenta el uso y las ventajas de mezclar un promotor suplementario con un catalizador de oxidación que contiene un metal noble, con soporte de carbón.

- 55 *A. Comparación de los efectos sobre una reacción de oxidación de PMIDA causados por mezclar un catalizador que contiene un metal noble, con soporte de carbón, con cantidades variables y varias fuentes de bismuto*

- 60 Se realizaron varias reacciones de oxidación de PMIDA de un lote. En cada reacción se añadió una fuente diferente y una cantidad diferente de bismuto al medio de reacción. La fuente de bismuto era $(\text{BiO})_3\text{CO}_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o Bi_2O_3 . La cantidad de bismuto usada correspondía a una relación en masa de bismuto a PMIDA de 1:10.000, 1:2.000 o 1:1.000. También se realizó un control en el que no se añadió bismuto.

- 65 Cada reacción de oxidación de PMIDA se realizó en presencia de un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro (este catalizador se preparó usando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 17). La reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 1000 ml (Autoclave Engineers, Pittsburgh, PA) usando 2,5 g de catalizador (0,5% en peso de la masa total de reacción), 60,5 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1.000 ppm de formaldehído, 5.000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 500 g,

ES 2 301 897 T3

una presión de 758 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 1.000 rpm. El caudal de oxígeno suministrado durante los primeros 22 minutos fue de 392 ml/min y luego de 125 ml/min hasta que esencialmente se agotó el PMIDA.

- 5 La Tabla 14 presenta los resultados. En todas las tandas en que se añadió un compuesto de bismuto, los niveles de formaldehído, ácido fórmico y NMG eran inferiores a los observados en el control.

TABLA 14

Adición directa de varias fuentes y cantidades de bismuto

Cantidad y fuente de Bi añadido	Glifosato %**	PMIDA %**	CH ₂ O mg/g***	HCO ₂ H mg/g***	AMPA/MAMPA mg/g***	NMG mg/g***	Tiempo reacc. min
0, control	8,2	ND	4,0	22,5	9,4	ND	39,3
0,0074 g de (BiO) ₂ CO ₃ , 100* ppm	8,1	ND	2,6	3,8	10,9	ND	54,1
0,037 g de (BiO) ₂ CO ₃ , 500 ppm	7,8	ND	1,8	1,4	14,5	ND	58,2
0,074 g de (BiO) ₂ CO ₃ , 1000 ppm	7,7	ND	2,0	1,3	16,4	ND	60,2
0,0141 g de Bi(NO ₃) ₃ •5H ₂ O, 100 ppm	8,1	ND	2,4	3,0	11,2	ND	53,2
0,070 g de Bi(NO ₃) ₃ •5H ₂ O, 500 ppm	7,7	ND	1,9	1,4	14,4	ND	58,5
0,141 g de Bi(NO ₃) ₃ •5H ₂ O, 1000 ppm	7,6	ND	2,0	1,2	16,2	ND	59,2
0,0067 g de Bi ₂ O ₃ , 100 ppm	8,1	ND	2,5	3,5	13,9	ND	48
0,034 g de Bi ₂ O ₃ , 500 ppm	7,6	ND	2,0	1,4	15,1	ND	58,7
0,067 g de Bi ₂ O ₃ , 1000 ppm	7,6	ND	2,0	1,2	17,3	ND	60,6

* ppm significa una relación de Bi a PMIDA igual a 1:1.000.000

** (masa : masa total de reacción) x 100%

*** mg : g de glifosato producido "ND" significa nada detectado

B. Efecto de la adición de bismuto sobre posteriores lotes de oxidación de PMIDA puestos en contacto con el catalizador

Se realizaron experimentos de 6 tandas (esto es, durante cada uno de los 4 experimentos se realizaron secuencialmente 6 reacciones de lotes) para determinar el efecto de (1) la adición inicial de bismuto sobre las tandas posteriores a la adición inicial de bismuto y (2) la aportación adicional de bismuto en una o varias tandas de reacción posteriores.

Los 4 experimentos se realizaron usando un catalizador que contiene 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro (este catalizador se preparó usando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 17). Durante cada experimento de 6 tandas, se usó el mismo catalizador en cada una de las 6 tandas (esto es, después de acabar cada tanda se separó el producto de reacción y se eliminó del catalizador, luego se combinó con el catalizador un lote nuevo para empezar una nueva tanda). La reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 1000 ml (Autoclave Engineers, Pittsburg, PA) usando 2,5 g de catalizador (0,5% en peso de la masa total de reacción), 60,5 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1.000 ppm de formaldehído, 5.000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 500 g, una presión de 758 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 1.000 rpm. El caudal de oxígeno suministrado durante los primeros 22 minutos fue de 392 ml/min y luego de 125 ml/min hasta que esencialmente se agotó el PMIDA.

ES 2 301 897 T3

En el experimento de control no se añadió bismuto en la zona de reacción en ninguna de las 6 tandas. En los otros 3 experimentos, al comienzo de la primera tanda de reacción se introdujeron en el medio de reacción 0,034 g de óxido de bismuto(III) (esto es, Bi_2O_3). En uno de estos experimentos sólo se introdujo el óxido de bismuto en la zona de reacción al comienzo de la primera tanda de reacción. En otro experimento se introdujeron 0,034 g de óxido de bismuto(III) en el medio de reacción al comienzo de la primera y cuarta tandas de reacción. En el experimento final, se introdujeron en el medio de reacción 0,034 g de óxido de bismuto (III) al comienzo de las 6 tandas de reacción.

Las Tablas 15, 16, 17 y 18 presentan los resultados. La adición una vez del óxido de bismuto (datos presentados en la Tabla 16) tendía a dar los mismos efectos beneficiosos de la adición del óxido de bismuto cada tres tandas (datos presentados la Tabla 17) o incluso en cada tanda (datos dados en la Tabla 18).

TABLA 15

Experimento de control: Reacción de oxidación de PMIDA en 6 tandas sin añadir bismuto

Muestra (a no ser que se indique lo contrario, tomada después de haberse consumido aproximadamente todo el PMIDA)	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 2	Tanda 3	Tanda 4	Tanda 5
Glifosato, %*	8,2	8,4	8,4	8,5	8,5	8,4
PMIDA, %*	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
Tiempo, min	48,5	43,5	54,5	52,8	54,1	51,7

* (masa : masa total de reacción) x 100%

** mg : g de glifosato producido

"ND" significa nada detectado

TABLA 16

Reacción de oxidación de PMIDA en 6 tandas con adición de Bi al comienzo de la primera tanda

Muestra (a no ser que se indique lo contrario, tomada después de haberse consumido aproximadamente todo el PMIDA)	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3	Tanda 4	Tanda 5	Tanda 6
Glifosato, %*	7,8	8,6	8,5	8,6	8,6	7,7
PMIDA, %*	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
Tiempo, min	60,1	62,4	64,1	62,6	66,9	62

* (masa : masa total de reacción) x 100%

** mg/g de glifosato producido

"ND" significa nada detectado. "DBNQ" significa detectado pero no cuantificado

ES 2 301 897 T3

TABLA 17

Reacción de oxidación de PMIDA en 6 tandas con adición de Bi al comienzo de las tandas primera y cuarta

Muestra (a no ser que se indique lo contrario, tomada después de haberse consumido aproximadamente todo el PMIDA)	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3	Tanda 4	Tanda 5	Tanda 6
Glifosato, %*	7,8	8,4	8,5	8,5	8,5	8,6
PMIDA, %*	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CH ₂ O, mg/g**	2,3	2,6	2,6	3,2	3,6	3,5
HCO ₂ H, mg/g**	3,4	3,1	3,2	2,9	3,3	3,5
AMPA/MAMPA, mg/g**	14	11	10	11	9,3	8,9
NMG, mg/g**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tiempo, min	57,4	63,2	64,3	64,9	66	64,5

* (masa : masa total de reacción) x 100%

** mg : g de glifosato producido

"ND" significa nada detectado

TABLA 18

Reacción de oxidación de PMIDA en 6 tandas añadiendo Bi al comienzo de cada tanda

Muestra (a no ser que se indique lo contrario, tomada después de haberse consumido aproximadamente todo el PMIDA)	Tanda 1	Tanda 2	Tanda 3	Tanda 4	Tanda 5	Tanda 6
Glifosato, %*	7,8	8,5	8,2	8,3	8,3	8,3
PMIDA, %*	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CH ₂ O, mg/g**	2,4	2,8	3,2	2,9	3,4	4,0
HCO ₂ H, mg/g**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMPA/MAMPA, mg/g**	14	12	11	12	10	9,7
NMG, mg/g**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tiempo, min	56,4	62,4	64,8	62,8	66	66,1

* (masa : masa total de reacción) x 100%

** mg : g de glifosato producido

"ND" significa nada detectado

ES 2 301 897 T3

C. Efecto de añadir una vez bismuto en 20 tandas de oxidación de PMIDA usando un catalizador de platino/hierro/carbón

Se realizaron 2 experimentos de 20 tandas para determinar el efecto de añadir una vez bismuto en 20 tandas de reacción de oxidación de PMIDA.

Ambos experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro (este catalizador se preparó usando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 17). Durante cada experimento, en cada una de las 20 tandas se usó el mismo catalizador. La reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 1000 ml (Autoclave Engineers) usando 2,5 g de catalizador (0,5% en peso de la masa total de reacción), 60,5 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 500 g, una presión de 758 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 1000 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 392 ml/min, y luego de 125 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. En el experimento de control no se introdujo bismuto en la zona de reacción en ninguna de las 20 tandas. En el otro experimento se introdujeron 0,034 g de óxido de bismuto(III) en el medio de reacción al comienzo de la primera tanda de reacción.

La Figura 3 compara los perfiles de concentración del ácido fórmico resultantes. La introducción una vez de bismuto en la zona de reacción disminuyó la concentración de ácido fórmico en todas la 20 tandas.

D. Efecto de añadir una vez bismuto en 30 tandas de oxidación de PMIDA usando un catalizador de platino/hierro/carbón

Se realizaron 2 experimentos de 30 tandas para determinar el efecto de añadir una vez bismuto en 30 tandas de reacción de oxidación de PMIDA.

Ambos experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de hierro (este catalizador se preparó usando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 18). Durante cada experimento, en cada una de las 30 tandas se usó el mismo catalizador. La reacción se llevó a cabo en un reactor de 300 ml (hecho de metal aleado, Hastelloy C, Autoclave Engineers) usando 1,35 g de catalizador (0,75% en peso de la masa total de reacción), 21,8 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 620 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 141 ml/min, y luego de 45 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. En el experimento de control no se introdujo bismuto en la zona de reacción en ninguna de las 30 tandas. En el otro experimento se introdujeron 0,012 g de óxido de bismuto(III) en el medio de reacción al comienzo de la primera tanda de reacción.

La Figura 3 compara los perfiles de concentración del ácido fórmico resultantes. La Figura 5 compara los perfiles de concentración de formaldehído resultantes y la Figura 6 compara los perfiles de concentración de NMG resultantes. Incluso después de 30 tandas, la introducción una vez de bismuto en la zona de reacción disminuyó en un 98% la concentración de ácido fórmico, en un 50% la concentración de formaldehído y en un 90% la concentración de NMG.

E. Efecto añadir bismuto a un catalizador de Pt/Fe/C que se había usado previamente en 132 reacciones de oxidación de PMIDA en lotes

Se realizó un experimento de 14 tandas para determinar el efecto de mezclar bismuto con un catalizador usado de Pt/Fe/C. Antes de este experimento, el catalizador se había usado para catalizar 129 reacciones de oxidación de PMIDA en lotes. El catalizador fresco (esto es, el catalizador antes de usarlo en las 129 tandas de oxidación de PMIDA) se preparó usando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 17 y contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro.

Las 14 tandas de reacción de oxidación de PMIDA se llevaron a cabo en un reactor de 300 ml (hecho de metal aleado, Hastelloy C, Autoclave Engineers) usando 0,9 g de catalizador gastado (0,5% en peso), 21,8 g de PMIDA (12,1% en peso), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 620 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 141 ml/min, y luego de 45 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. Al comienzo de la 4ª tanda se introdujeron 0,012 g de óxido de bismuto(III) en la zona de reacción.

La Figura 7 presenta los efectos que tuvo la adición de bismuto en la 4ª tanda sobre la producción de los subproductos ácido fórmico, formaldehído y NMG.

F. Efecto añadir bismuto a un catalizador de Pt/Sn/C que se había usado previamente en 30 reacciones de oxidación de PMIDA en lotes

Se realizó un experimento de 11 tandas para determinar el efecto de mezclar bismuto con un catalizador usado de Pt/Sn/C. Antes de este experimento, el catalizador se había usado para catalizar 30 reacciones de oxidación de PMIDA en lotes. El catalizador fresco (esto es, el catalizador antes de usarlo en las 30 tandas de oxidación de PMIDA) se preparó usando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 18 y contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de estaño.

Las 11 tandas de reacción de oxidación de PMIDA se llevaron a cabo en un reactor de 300 ml (hecho de metal aleado, Hastelloy C, Autoclave Engineers) usando 1,35 g de catalizador usado (0,75% en peso de la masa total de reacción), 21,8 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 620 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 141 ml/min, y luego de 45 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. Al comienzo de la 4ª tanda se introdujeron 0,012 g de óxido de bismuto(III) en la zona de reacción.

La Figura 8 presenta los efectos que tuvo la adición de bismuto en la 4ª tanda sobre la producción de los subproductos ácido fórmico, formaldehído y NMG.

G. Efecto de la adición de bismuto sobre 100 subsiguientes lotes de oxidación de PMIDA en contacto con el catalizador

Se realizaron 2 experimentos de 125 tandas para determinar el efecto de la adición de bismuto sobre 100 tandas de reacción subsiguientes usando el mismo catalizador.

Ambos experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 1% en peso de estaño (este catalizador se preparó usando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 18). Durante cada experimento, en todas las tandas se usó el mismo catalizador. La reacción se llevó a cabo en un reactor tanque con agitación usando 0,75% de catalizador (en peso de la masa total de reacción), 12,1% de PMIDA (en peso de la masa total de reacción), una presión de 1090 kPa y una temperatura de 100°C. El caudal de suministro durante la primera parte de cada reacción por lotes (la cuantía exacta del tiempo variaba con cada lote de 14,9 a 20,3 minutos, usándose para los primeros lotes tiempo más próximos a 14,9 minutos y tiempos más próximos a 20,3 minutos para los últimos lotes), era de 1,3 mg/min por gramo del total de la masa de reacción y luego de 0,35 mg/min por gramo del total de la masa de reacción hasta que se agotó sustancialmente el PMIDA. Una parte del producto de reacción de cada lote se separó por filtración y retornó al reactor como fuente de formaldehído y ácido fórmico para que actuaran como agentes reductores de sacrificio en el siguiente lote de reacción. Las cantidades de formaldehído y ácido fórmico recicladas al reactor variaban de 100 a 330 ppm y de 0 ppm a 2300 ppm (0 a 200 ppm de ácido fórmico después de 25 lotes posteriores a la adición de óxido de bismuto(III)), respectivamente.

En el experimento de control no se introdujo bismuto en la zona de reacción en ninguna de las 125 tandas. En el otro experimento, el catalizador se usó primeramente para catalizar 17 lotes de PMIDA. Después de catalizar el lote 17º, el catalizador se separó sustancialmente del producto de reacción y la mezcla del catalizador resultante se pasó a un tanque de acogida del catalizador en el que se introdujeron 9,0 mg de óxido de bismuto (III) en la mezcla de catalizador. El catalizador se usó luego para catalizar la oxidación de 107 lotes posteriores de PMIDA.

La Figura 9 compara los perfiles de concentración de formaldehído resultantes, la Figura 10 compara los perfiles de concentración de ácido fórmico resultantes y la Figura 11 compara los perfiles de concentración de NMG resultantes. Incluso después de 107 tandas, la introducción una vez de bismuto en una mezcla con el catalizador disminuyó en aproximadamente un 90% las concentraciones de ácido fórmico y NMG.

Ejemplo 21

Evaluación de cadmio, níquel, cobre, molibdeno, arsénico y manganeso como promotores suplementarios

Se realizaron 14 experimentos de oxidación de una tanda para determinar los efectos de añadir una vez óxido de cadmio, óxido de níquel, carbonato de cobre, óxido de molibdeno, óxido de arsénico y óxido de manganeso a una reacción de oxidación de PMIDA.

Los experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro. Cada experimento se llevó a cabo en un reactor de 1 litro (hecho de acero inoxidable, Autoclave Engineers) usando 2,5 g de catalizador (0,5% en peso de la masa total de reacción), 60,5 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 500 g, una presión de 758 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 392 ml/min y luego de 125 ml/min hasta que se agotó esencialmente

ES 2 301 897 T3

el PMIDA. En el experimento de control, no se introdujo metal. En los otros experimentos se añadió un metal al medio de reacción como sigue:

Experimento 1 - se añadieron 0,034 g (60 ppm) de óxido de cadmio (CdO);

Experimento 2 - se añadieron 0,069 g (120 ppm) de óxido de cadmio (CdO);

Experimento 3 - se añadieron 0,038 g (60 ppm) de óxido níqueloso (NiO);

Experimento 4 - se añadieron 0,076 g (120 ppm) de óxido níqueloso (NiO);

Experimento 5 - se añadieron 0,052 g (60 ppm) de carbonato de cobre (II) ($\text{CuCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$);

Experimento 6 - se añadieron 0,104 g (120 ppm) de carbonato de cobre (II) ($\text{CuCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$);

Experimento 7 - se añadieron 0,052 g (60 ppm) de óxido de molibdeno (IV) (MoO_2);

Experimento 8 - se añadieron 0,104 g (120 ppm) de óxido de molibdeno (IV) (MoO_2);

Experimento 9 - se añadieron 0,040 g (60 ppm) de óxido de arsénico (III) (As_2O_3);

Experimento 10 - se añadieron 0,080 g (120 ppm) de óxido de arsénico (II) (As_2O_3);

Experimento 11 - se añadieron 0,043 g (60 ppm) de óxido de manganeso (III);

Experimento 12 - se añadieron 0,086 g (120 ppm) de óxido de manganeso (III);

Experimento 13 - se añadieron 0,046 g (60 ppm) de óxido de arsénico (V) hidratado ($\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y

Experimento 14 - se añadieron 0,092 g (120 ppm) de óxido de arsénico (V) hidratado ($\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Los resultados de los experimentos y también los de control se ilustran en la Tabla 19.

TABLA 19

Exp. n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Metal añadido	CdO 60 ppm	CdO 120 ppm	NiO 60 ppm	NiO 120 ppm	$\text{CuCO}_3 \cdot (\text{OH})_3$ 60 ppm	$\text{CuCO}_3 \cdot (\text{OH})_3$ 120 ppm	MoO_2 60 ppm	MoO_2 120 ppm
Duración tanda, min	42,4	57	55,4	55,1	64,3	67,2	62,9	54,4
Glifosato %*	8,122	8,175	8,066	8,116	8,092	8,017	8,147	8,077
PMIDA, %*	0,010	0,006	ND	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003
CH_2O , %*	0,063	0,068	0,043	0,043	0,105	0,087	0,057	0,076
HCO_2H , %*	0,271	0,203	0,245	0,246	0,183	0,158	0,325	0,444
AMPA/MAMPA %*	0,056	0,081	0,046	0,046	0,070	0,148	0,051	0,054
NMG, %*	0,025	0,014	0,018	0,019	0,024	0,004	0,016	0,020

* (masa : masa total de reacción) x 100%.

"ND" significa nada detectado

ES 2 301 897 T3

TABLA 19 (continuación)

Exp. n°	9	10	11	12	13	14	Control
Metal añadido	As ₂ O ₃ 60 ppm	As ₂ O ₃ 120 ppm	Mn ₂ O ₃ 60 ppm	Mn ₂ O ₃ 120 ppm	As ₂ O ₅ •3H ₂ O 60 ppm	As ₂ O ₅ •3H ₂ O 120 ppm	
Duración tanda, min	73,5	60,5	56,9	57	56,6	65,1	63
Glifosato %*	7,889	7,878	7,668	7,644	8,274	8,409	8,198
PMIDA, %*	0,101	0,396	0,002	ND	0,003	0,000	0,003
CH ₂ O, %*	0,562	0,851	0,076	0,104	0,045	0,048	0,041
HCO ₂ H, %*	0,365	0,541	0,255	0,299	0,239	0,208	0,271
AMPA/MAMPA %*	0,085	0,066	0,113	0,094	0,057	0,060	0,058
NMG, %*	0,330	0,348	0,018	0,039	0,013	0,008	0,015

* (masa + masa total de reacción) x 100%. "ND" significa nada detectado

Ejemplo 22

Evaluación de plata, cerio y cobalto como promotores suplementarios

Se realizaron 9 experimentos de oxidación de una tanda para determinar los efectos de añadir una vez óxido de telurio, óxido de cerio, óxido de cobalto y óxido de bismuto a una reacción de oxidación de PMIDA.

Los experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro. Cada experimento se llevó a cabo en un reactor de 300 ml (hecho de aleación metálica, Hastelloy C, Autoclave Engineers) usando 0,9 g de catalizador (0,9% en peso de la masa total de reacción), 21,8 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 615 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 141 ml/min y luego de 45 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. En el experimento de control no se introdujo metal alguno. En los otros experimentos se añadió un metal al medio de reacción como sigue:

Experimento 1 - se añadieron 0,013 g (60 ppm) de óxido de plata (AgO);

Experimento 2 - se añadieron 0,013 g (60 ppm) de óxido de cerio (CeO₂);

Experimento 3 - se añadieron 0,027 g (120 ppm) de óxido de cerio (CeO₂);

Experimento 4 - se añadieron 0,015 g (60 ppm) de óxido de cobalto (Co₃O₄);

Experimento 5 - se añadieron 0,030 g (120 ppm) de óxido de cobalto (Co₃O₄);

Experimento 6 - se añadieron 60 ppm de telurio;

Experimento 7 - se añadieron 120 ppm de telurio;

Experimento 8 se añadieron 0,0616 g (60 ppm) de H₃BO₃ y

Experimento 9 - se añadieron 0,1232 g (120 ppm) de H₃BO₃.

ES 2 301 897 T3

Los resultados (excepto del Ejemplo 1, que resultó ineficaz) se presentan en la Tabla 20.

TABLA 20

Exp. N°	2	3	4	5	6	7	8	9	Control
Metal añadido	CeO ₂ 60 ppm	CeO ₂ 120 ppm	Co ₃ O ₄ 60 ppm	Co ₃ O ₄ 120 ppm	Te 60 ppm	Te 120 ppm	H ₃ BO ₃ 60 ppm	H ₃ BO ₃ 120 ppm	
Duración de la tanda, min	45,7	44	43,7	44,6	29,4	29,5	47,8	44,6	44,5
Glifosato %*	6,529	8,030	8,042	8,055	7,765	7,738	7,926	7,906	8,070
PMIDA, %*	0,055	0,232	0,134	0,207	0,012	0,009	0,090	0,120	0,127
CH₂O, %*	0,071	0,072	0,085	0,093	0,783	0,810	0,070	0,074	0,065
HCO₂H, %*	0,409	0,432	0,422	0,438	0,039	0,040	0,261	0,314	0,334
AMPA/MAMPA %*	0,035	0,030	0,033	0,033	0,061	0,062	0,037	0,035	0,031
NMG, %*	0,031	0,028	0,032	0,034	0,050	0,053	0,024	0,026	0,031

* (masa : masa total de reacción) x 100%.

"ND" significa nada detectado

Ejemplo 23

Evaluación del titanio como promotor suplementario

Se realizaron 4 experimentos de oxidación de una tanda para determinar los efectos de añadir una vez óxido de titanio a una reacción de oxidación de PMIDA.

Los experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro. Cada experimento se llevó a cabo en un reactor de 300 ml (hecho de aleación metálica, Hastelloy C, Autoclave Engineers) usando 0,9 g de catalizador (0,5% en peso de la masa total de reacción), 21,8 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 620 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 141 ml/min y luego de 45 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. En el experimento de control no se introdujo metal alguno. En los otros experimentos se añadieron 0,018 g (60 ppm) de óxido de titanio(IV) (TiO₂) al medio de reacción en el Experimento 1 y en el Experimento 2 se añadieron 0,036 g (120 ppm) de óxido de titanio(IV) (TiO₂). En la Tabla 21 se ilustran los resultados de los experimentos y los de control.

TABLA 21

Experimento n°	1	2	Control
Metal añadido	TiO ₂ , 60 ppm	TiO ₂ , 120 ppm	
Duración tanda, min	38,8	36,8	44,5
Glifosato, %*	7,812	7,787	8,070
PMIDA, %*	0,503	0,670	0,127
CH₂O, %*	0,071	0,079	0,065
HCO₂H, %*	0,463	0,513	0,334
AMPA/MAMPA, %*	0,027	0,027	0,031
NMG, %*	0,023	0,026	0,031

* (masa : masa total de reacción) x 100%.

"ND" significa nada detectado

ES 2 301 897 T3

Ejemplo 24

Evaluación de vanadio, galio, niobio, tantalio, selenio y antimonio como promotor suplementario

Se realizaron 13 experimentos de oxidación de una tanda para determinar los efectos de añadir una vez óxido de antimonio, óxido de galio, óxido de niobio, óxido de tantalio, óxido de selenio y óxido de sobre una reacción de oxidación de PMIDA.

Los experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro. Cada experimento se llevó a cabo en un reactor de 300 ml (hecho de una aleación metálica, Hastelloy, Autoclave Engineers) usando 0,9 g de catalizador (0,5% en peso de la masa total de reacción), 21,8 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 620 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 141 ml/min y luego de 45 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. En el experimento de control no se introdujo metal alguno. En los otros experimentos se añadió un metal al medio de reacción como sigue:

Experimento 1 - se añadieron 0,019 g (60 ppm) de óxido de vanadio (V_2O_5);

Experimento 2 - se añadieron 0,039 g (120 ppm) de óxido de vanadio (V_2O_5);

Experimento 3 - se añadieron 0,015 g (60 ppm de óxido de galio (Ga_2O_3);

Experimento 4 - se añadieron 0,029 g (120 ppm) de óxido de galio (Ga_2O_3);

Experimento 5 - se añadieron 0,015 g (60 ppm de óxido de niobio (Nb_2O_5);

Experimento 6 - se añadieron 0,031 g (120 ppm) de óxido de niobio (Nb_2O_5);

Experimento 7 - se añadieron 0,013 g (60 ppm) de óxido de tantalio (Ta_2O_5);

Experimento 8 - se añadieron 0,026 g (120 ppm) de óxido de tantalio (Ta_2O_5);

Experimento 9 - se añadieron 0,015 g (60 ppm) de óxido de selenio (SeO_2);

Experimento 10 - se añadieron 0,030 g (120 ppm) de óxido de selenio (SeO_2);

Experimento 11 - se añadieron 0,013 g (60 ppm) de óxido de antimonio (Sb_2O_3), y

Experimento 12 - se añadieron 0,026 g (120 ppm) de óxido de antimonio (Sb_2O_3).

Los resultados de los experimentos y también los de control se ilustran en la Tabla 22.

TABLA 22

Experimento nº.	1	2	3	4	5	6	7	8
Metal añadido	V_2O_5 60 ppm	V_2O_5 120 ppm	Ga_2O_3 60 ppm	Ga_2O_3 60 ppm	Nb_2O_5 60 ppm	Nb_2O_5 120 ppm	Ta_2O_5 60 ppm	Ta_2O_5 120 ppm
Duración tanda, min	41,1	35,9	39,3	41,5	43,8	42,8	42,6	41,0
Glifosato, %*	7,200	6,981	8,082	8,127	8,170	8,252	8,116	7,989
PMIDA, %*	0,086	0,264	0,326	0,302	0,221	0,191	0,303	0,380
CH₂O, %*	0,153	0,172	0,080	0,076	0,074	0,068	0,079	0,084
HCO₂H, %*	0,552	0,579	0,483	0,448	0,421	0,411	0,438	0,461
AMPA/MAMPA, %*	0,214	0,252	0,028	0,030	0,032	0,030	0,029	0,029
NMG, %*	0,080	0,117	0,033	0,030	0,032	0,032	0,034	0,036

* (masa : masa total de reacción) x 100%.

"ND" significa nada detectado

ES 2 301 897 T3

TABLA 22 (continuación)

Experimento nº	9	10	11	12	Control
Metal añadido	SeO ₂ , 60 ppm	SeO ₂ , 120 ppm	Sb ₂ O ₃ , 60 ppm	Sb ₂ O ₃ , 120 ppm	
Duración de la tanda, min	84	61,4	58,1	61,2	43,0
Glifosato, %*	3,705	2,848	8,096	8,191	8,076
PMIDA, %*	pico 1g	pico 1g	0,020	0,201	0,251
CH ₂ O, %*	0,268	0,300	0,011	0,016	0,083
HCO ₂ H, %*	0,434	0,523	0,068	0,039	0,441
AMPA/MAMPA, %*	0,035	0,022	0,054	0,054	0,031
NMG, %*	0,032	0,025	0,003	0,007	0,030

* (masa : masa total de reacción) x 100%. "ND" significa nada detectado

Ejemplo 25

Evaluación de lantano, renio y rutenio como promotor suplementario

Se realizaron 6 experimentos de oxidación de una tanda para determinar los efectos de añadir una vez óxido de lantano, óxido de renio y óxido de rutenio sobre una reacción de oxidación de PMIDA.

Los experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro. Cada experimento se llevó a cabo en un reactor de 300 ml (hecho de una aleación metálica, Hastelloy, Autoclave Engineers) usando 0,9 g de catalizador (0,5% en peso de la masa total de reacción), 21,8 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 620 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 141 ml/min y luego de 45 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. En el experimento de control no se introdujo metal alguno. En los otros experimentos se añadió un metal al medio de reacción como sigue:

Experimento 1 - se añadieron 0,013 g (60 ppm) de óxido de lantano (La₂O₃);

Experimento 2 - se añadieron 0,025 g (120 ppm) de óxido de vanadio (La₂O₃);

Experimento 3 - se añadieron 0,013 g (60 ppm) de óxido de renio (ReO₂);

Experimento 4 - se añadieron 0,025 g (120 ppm) de óxido de renio (ReO₂);

Experimento 5 - se añadieron 0,014 g (60 ppm) de óxido de rutenio (RuO₂);

Experimento 6 - se añadieron 0,028 g (120 ppm) de óxido de rutenio (RuO₂).

Los resultados se presentan en la Tabla 23.

TABLA 23

Experimento nº.	1	2	3	4	5	6	Control
Metal añadido	La₂O₃ , 60 ppm	La₂O₃ , 120 ppm	ReO₂, 60 ppm	ReO₂, 120 ppm	RuO₂, 60 ppm	RuO₂, 120 ppm	
Duración tanda, min	58,2	44	43,7	48,7	43,5	44,1	44,5
Glifosato, %*	7,960	8,041	8,120	7,921	7,939	7,978	8,070
PMIDA, %*	0,235	0,208	0,268	0,245	0,193	0,193	0,127
CH ₂ O, %*	0,082	0,089	0,073	0,061	0,070	0,063	0,065
HCO ₂ H, %*	0,356	0,350	0,391	0,376	0,417	0,395	0,334
AMPA/MAMPA, %*	0,040	0,041	0,035	0,036	0,034	0,036	0,031
NMG, %*	0,034	0,037	0,028	0,028	0,029	0,027	0,031

* (masa + masa total de reacción) x 100%. "ND" significa nada detectado

Ejemplo 26

Efecto de dos promotores suplementarios

Se realizó 1 experimento de oxidación de 16 tandas para determinar los efectos de añadir dos promotores suplementarios (bismuto y seguidamente telurio) para uso en una reacción de oxidación de PMIDA.

El experimento se realizó usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de 1 l (hecho de acero inoxidable, Autoclave Engineers) usando 3,75 g de catalizador (0,75% en peso de la masa total de reacción), 60,5 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 500 ppm de formaldehído, 500 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 500 g, una presión de 930 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 468 ml/min y luego de 125 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA. En el experimento de control no se introdujo metal alguno como promotor suplementario.

Al añadir el promotor suplementario, en la primera reacción se cargaron 0,034 g (60 ppm) de Bi₂O₃. Después de la 6ª tanda de reacción se cargaron en el reactor 0,0375 g (60 ppm) de Te(IV)O₂ y se evaluaron los 10 experimentos restantes. Los resultados de oxidación de los experimentos se ilustran en la Tabla 24. Como se ve en las Figs. 12 y 13, la adición del segundo promotor suplementario, Te, redujo el tiempo para completar la oxidación de PMIDA y redujo la cantidad de metal noble encontrado en solución. Así, el uso de un segundo promotor suplementario es beneficioso para aumentar la velocidad de oxidación del PMIDA y reducir la cantidad de metal noble lixiviado desde el catalizador.

TABLA 24

Experimento n°	Duración de la tanda, min	Glifosato %*	PMIDA %*	CH ₂ O %*	HCO ₂ H %*	AMPA/MAMPA %*	NMG 5*
1	37,4	7,776	0,018	0,016	0,039	0,127	0,000
2	37,6	8,452	0,014	0,015	0,037	0,104	0,000
3	45	8,382	0,008	0,016	0,038	0,122	0,000
4	40,4	8,460	0,006	0,019	0,042	0,123	0,000
5	44,8	8,399	0,007	0,015	0,040	0,088	0,000
6	26,7	8,459	0,023	0,533	0,131	0,058	0,073
7	27,2	8,326	0,000	0,445	0,070	0,068	0,039
8	26	8,258	0,000	0,386	0,057	0,071	0,031
9	27,8	8,274	0,014	0,599	0,059	0,057	0,037
10	26,6	8,294	0,000	0,435	0,054	0,069	0,029
11	26,3	8,224	0,015	0,408	0,059	0,062	0,036
12	26,4	8,270	0,013	0,389	0,055	0,066	0,033
13	28,6	8,279	0,023	0,462	0,056	0,049	0,043
14	27,5	8,314	0,015	0,412	0,053	0,061	0,037
15	27,8	8,243	0,020	0,454	0,052	0,060	0,042
16	27,4	8,294	0,016	0,430	0,055	0,063	0,042

* (masa : masa total de reacción) x 100%

Ejemplo 27

Comparación de la quimiosorción de CO para catalizador dopado con Bi

Se estudiaron varias muestras del catalizador de 5% de Pt/0,5% de Fe sobre carbón usado en los ejemplos anteriores realizando medidas de quimiosorción de CO para determinar el número de sitios activos. Las muestras de catalizador analizadas se tomaron de reacciones de oxidación de PMIDA. Las muestras de catalizador se habían usado previamente en 6-15 ciclos de reacción previos con la adición de un promotor suplementario de bismuto. Una muestra del mismo catalizador actuó 6 veces sin añadir Bi como muestra de referencia.

Se usó un instrumento de quimiosorción estático Micromeritics ASAP2010C para recoger el volumen adsorbido frente a los datos de presión usados para determinar los μmol de CO adsorbido y la dispersión. Las muestras de catalizador se pesaron usando una balanza analítica Mettler AT261. En los experimentos de quimiosorción se usaron aproximadamente 0,2500 g de muestra. Tubos estándar de 10 mm de diámetro interno de corriente a través de la muestra alojaban la muestra y tapones de lana de cuarzo ayudaban a restringir el movimiento de la muestra. Las muestras se desgasificaron en vacío durante la noche a 150°C antes de analizarlas. Como gas de relleno se usó nitrógeno gas de alta pureza. El análisis de estas muestras se realizó usando el instrumento de quimiosorción de gas ASAP 2010 unit 2 de Micromeritics.

ES 2 301 897 T3

TABLA 25

Procedimiento de evaluación

Tarea	Gas	Temperatura	Tiempo de mantenimiento
Corriente	He	Temp. amb. a 150°C @ 5°C/min	30
Corriente	He	120°C a 30°C @ 20°C/min	5
Evacuación		30°C	15
Ensayo de escape		30°C	
Evacuación		30°C	15
Corriente	H ₂	30°C a 150°C @ 10°C/min	15
Evacuación		150°C	10
Evacuación		150°C a 30°C @ 20°C/min	30
Ensayo de escape		30°C	
Evacuación		30°C	30
Análisis	CO	30°C	

TABLA 26

Resultados de quimiosorción. 5% de Pt/0,5% de Fe

Muestra ID	Quimiosorción de CO μmol de CO/g de catalizador	Dispersión %
6 tandas sin Bi	19,6	7,6
6 tandas con Bi	7,6	3,0
20 tandas con Bi	11,8	4,6
15 tandas con Bi	7,5	2,9

Los resultados de quimiosorción de CO revelaron una disminución de la cuantía de adsorción en las muestras tratadas con Bi en comparación con una muestra que no había sido tratada con Bi. Las muestras tratadas con Bi tenían una quimiosorción de CO tan baja como de 7,5 μmol de CO/g de catalizador. La muestra no tratada tenía una quimiosorción de CO de 19,6 μmol de CO/g de catalizador.

Ejemplo 28

Efecto de la adición simultánea de dos promotores suplementarios

Se realizaron 7 experimentos de oxidación de una tanda para determinar los efectos de la adición simultánea de dos promotores suplementarios (bismuto y telurio) para uso en una reacción de oxidación de PMIDA.

Los experimentos se realizaron usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,65% en peso de hierro. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de 1 l (hecho de acero inoxidable, Autoclave Engineers) usando 2,5 g de catalizador (0,5% en peso de la masa total de reacción), 60,5 g de PMIDA (12,1% en peso de la masa total de reacción), 1000 ppm de formaldehído, 5000 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 500 g, una presión de 758 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno durante los primeros 22 minutos fue de 392 ml/min y luego de 125 ml/min hasta que se agotó esencialmente el PMIDA.

ES 2 301 897 T3

Los experimentos incluyeron la adición simultánea del promotor al medio de reacción como sigue:

1. No se añadió promotor suplementario en el Experimento 1 para establecer una línea de base con el catalizador anterior.
2. En el Experimento 2 se añadieron 0,0075 g (12 ppm) de dióxido de telurio.
3. En el Experimento 3 se añadieron 0,075 g (12 ppm) de dióxido de telurio y 0,0067 g (12 ppm) de óxido de bismuto.
4. En el Experimento 4 se añadieron 0,015 g (24 ppm) de dióxido de telurio.
5. En el Experimento 5 se añadieron 0,015 g (24 ppm) de dióxido de telurio y 0,0067 g (12 ppm) de óxido de bismuto.
6. En el Experimento 6 se añadieron 0,030 g (48 ppm) de dióxido de telurio.
7. En el experimento 7 se añadieron 0,030 g (48 ppm) de dióxido de telurio y 0,0067 g (12 ppm) de óxido de bismuto.

Los resultados se presentan en la Tabla 27.

TABLA 27

Exper. nº	Duración tanda, min	Glifosato %*	PMIDA %*	CH ₂ O %+*	HCO ₂ H %*	AMPA/MAMPA %*	NMG %*
1	38,3	8,030	0,014	0,043	0,437	0,042	0,031
2	64,9	8,270	0,014	0,041	ND	0,065	0,005
3	64,3	7,920	0,017	0,030	ND	0,067	ND
4	42,7	8,130	0,021	0,465	0,057	0,084	0,055
5	35,3	7,790	0,008	0,504	0,052	0,072	0,039
6	37,4	8,160	0,011	0,553	0,073	0,097	0,073
7	30	8,140	0,029	0,560	0,065	0,127	0,047

* (masa : masa total de reacción) x 100% "ND" = no detectado

Ejemplo 29

Efecto de un promotor suplementario sobre la oxidación catalítica de ácido fórmico y formaldehído

Se realizaron 2 experimentos de oxidación de una tanda para determinar los efectos de un promotor suplementario para uso en la oxidación catalítica de una corriente acuosa de ácido fórmico y formaldehído.

El experimento se realizó usando un catalizador que contenía 5% en peso de platino y 0,5% en peso de hierro. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de 300 ml (hecho de metal aleado, Hastelloy C, Autoclave Engineers) usando 0,28 g de catalizador, 5800 ppm de formaldehído, 3800 ppm de ácido fórmico, una masa total de reacción de 180 g, una presión de 689 kPa, una temperatura de 100°C y una velocidad de agitación de 900 rpm. El caudal de suministro de oxígeno fue de 100 ml/min:

El experimento constaba de 3 experimentos de oxidación de una tanda, cada tanda de 35 minutos. En el primer experimento, se oxidaron catalíticamente el ácido fórmico y el formaldehído acuosos sin añadir promotor suplementario para establecer una línea de base. En el segundo experimento se añadieron 30 ppm de bismuto como promotor suplementario y, en el tercer experimento, se añadieron 30 ppm de telurio como promotor suplementario. Las comparaciones de la destrucción de ácido fórmico y formaldehído por la adición de bismuto y telurio se presentan en las Figuras 14, 15, 16 y 17.

ES 2 301 897 T3

La presente invención no está limitada a las realizaciones anteriores y se puede modificar de varias formas. La descripción anterior de las realizaciones preferentes tiene por finalidad únicamente informar a otros expertos en la técnica sobre la invención, sus principios y su aplicación práctica de manera que otros expertos en la técnica puedan adaptar y aplicar la invención en sus numerosas formas, según pueda ser lo más adecuado para los requerimientos de un uso particular.

En cuanto al uso de la(s) palabra(s) “comprenden” o “comprende” o “comprendiendo” en la totalidad de esta memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones siguientes), los solicitantes hacen notar que, a no ser que el contexto requiera lo contrario, esas palabras se usan sobre la base y clara comprensión de que se han de interpretar inclusivamente y no exclusivamente y que los solicitantes pretenden que cada una de esas palabras se interprete así al examinar la totalidad de esta memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales, procedimiento que comprende:

oxidar el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales en un medio de reacción acuoso en presencia de un catalizador de oxidación que comprende un metal noble soportado por carbón, produciéndose una mezcla acuosa de reacción que comprende N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales, ácido fórmico o formaldehído;

separar el catalizador de oxidación de la mencionada mezcla de reacción para obtener un filtrado que comprende N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales, ácido fórmico o formaldehído;

evaporar agua, ácido fórmico o formaldehído del mencionado filtrado para obtener una corriente de vapor de cabecera,

condensar agua, ácido fórmico o formaldehído de la mencionada corriente de vapor de cabecera y formar una mezcla acuosa de tratamiento que contiene agua, ácido fórmico o formaldehído obtenidos en el condensado;

poner en contacto la mencionada mezcla acuosa de tratamiento con un agente oxidante en presencia de un catalizador de un metal noble soportado por carbón y un promotor que comprende un metal eficaz para promover la oxidación de ácido fórmico o formaldehído, con lo que se oxida el ácido fórmico o el formaldehído contenido en la mencionada mezcla de tratamiento, y

reciclar el condensado tratado incorporándolo a un medio acuoso de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales para su posterior oxidación a N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal promotor está en la superficie del soporte de carbón.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el metal promotor es hierro.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal promotor está presente en el medio de reacción acuoso en el que el ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético o una de sus sales se oxida a N-(fosfonometil)glicina o una de sus sales.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el mencionado metal del promotor suplementario comprende bismuto o telurio.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la oxidación de ácido fórmico o formaldehído contenido en el mencionado condensado se realiza en presencia de un promotor suplementario.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6 en el que el mencionado promotor suplementario comprende bismuto o telurio.

FIG. 1

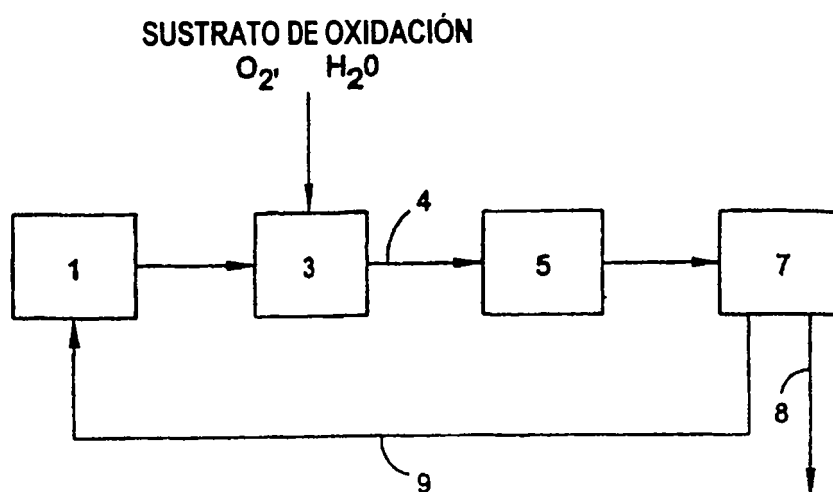


FIG. 2

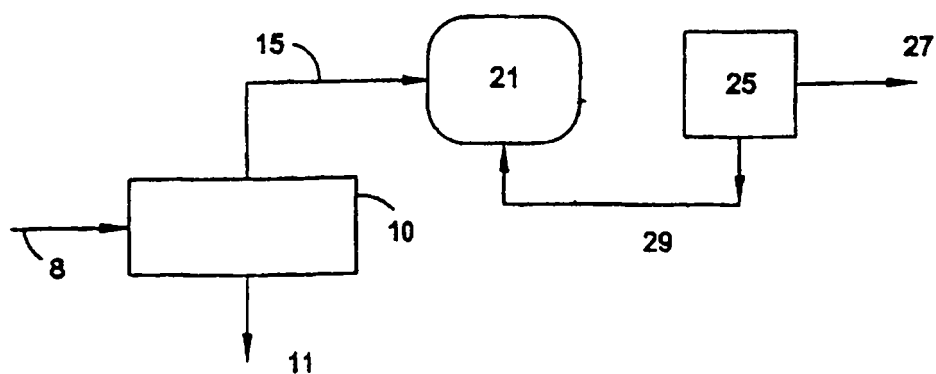
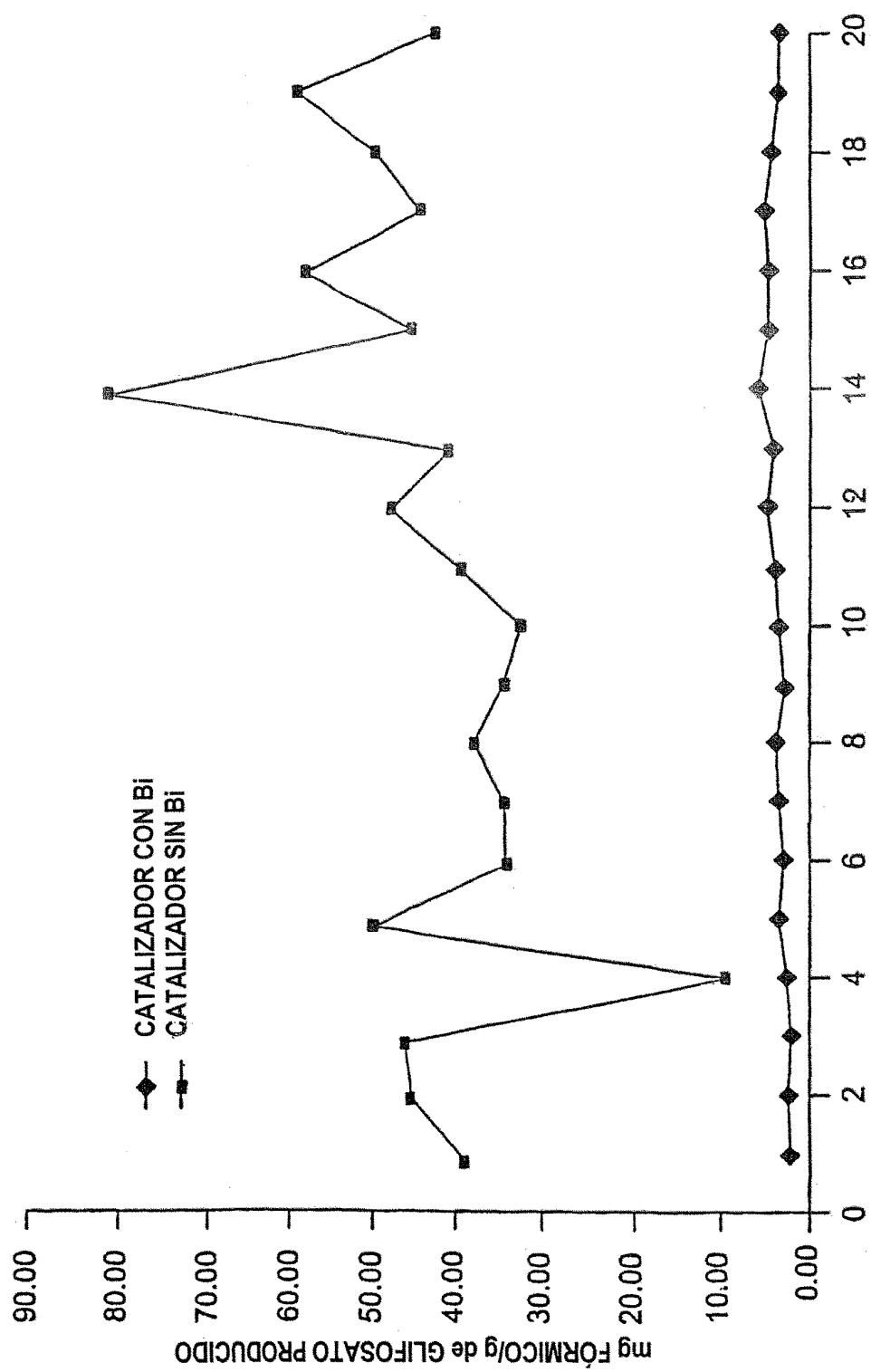


FIG. 3



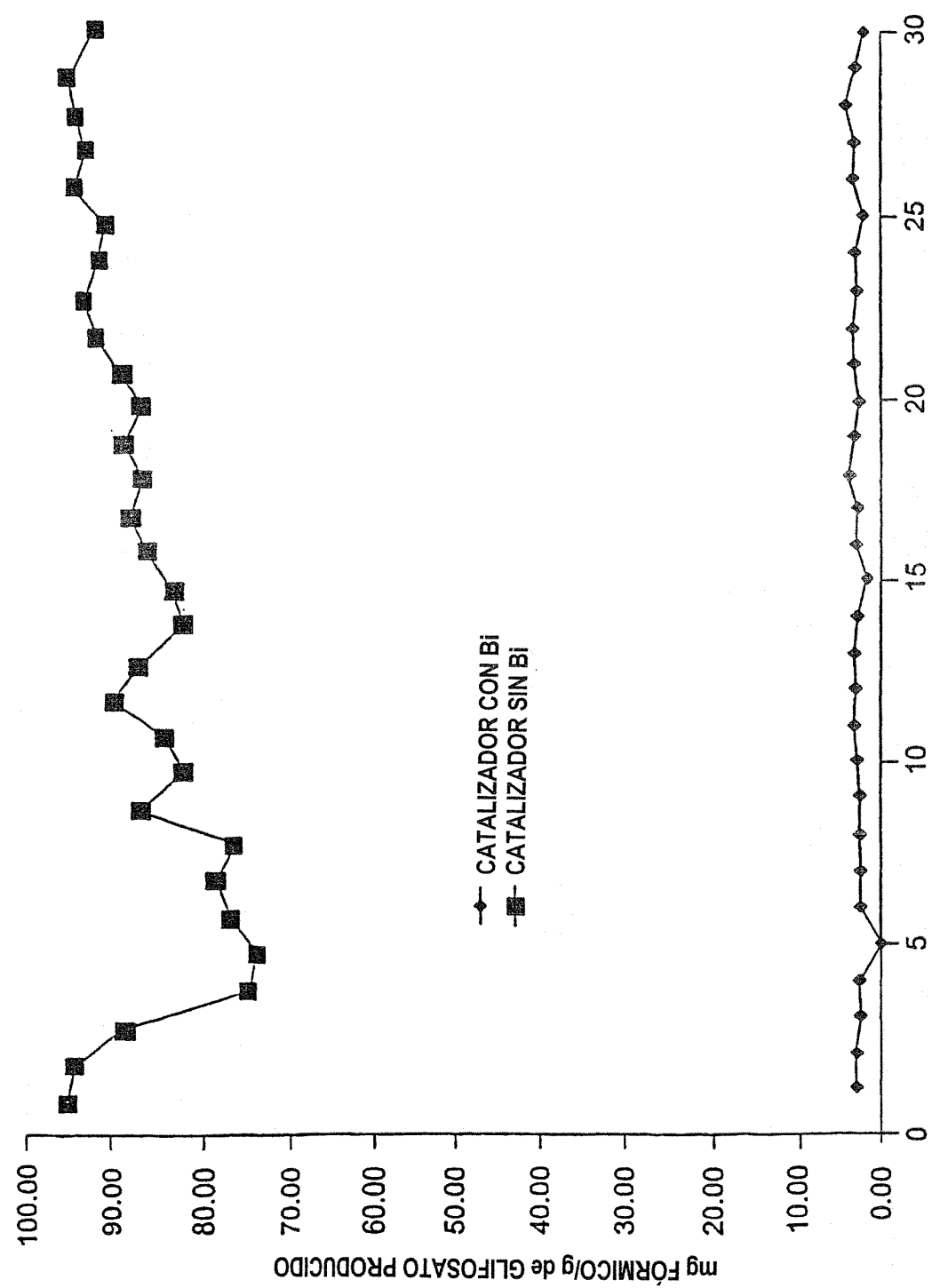


FIG. 4

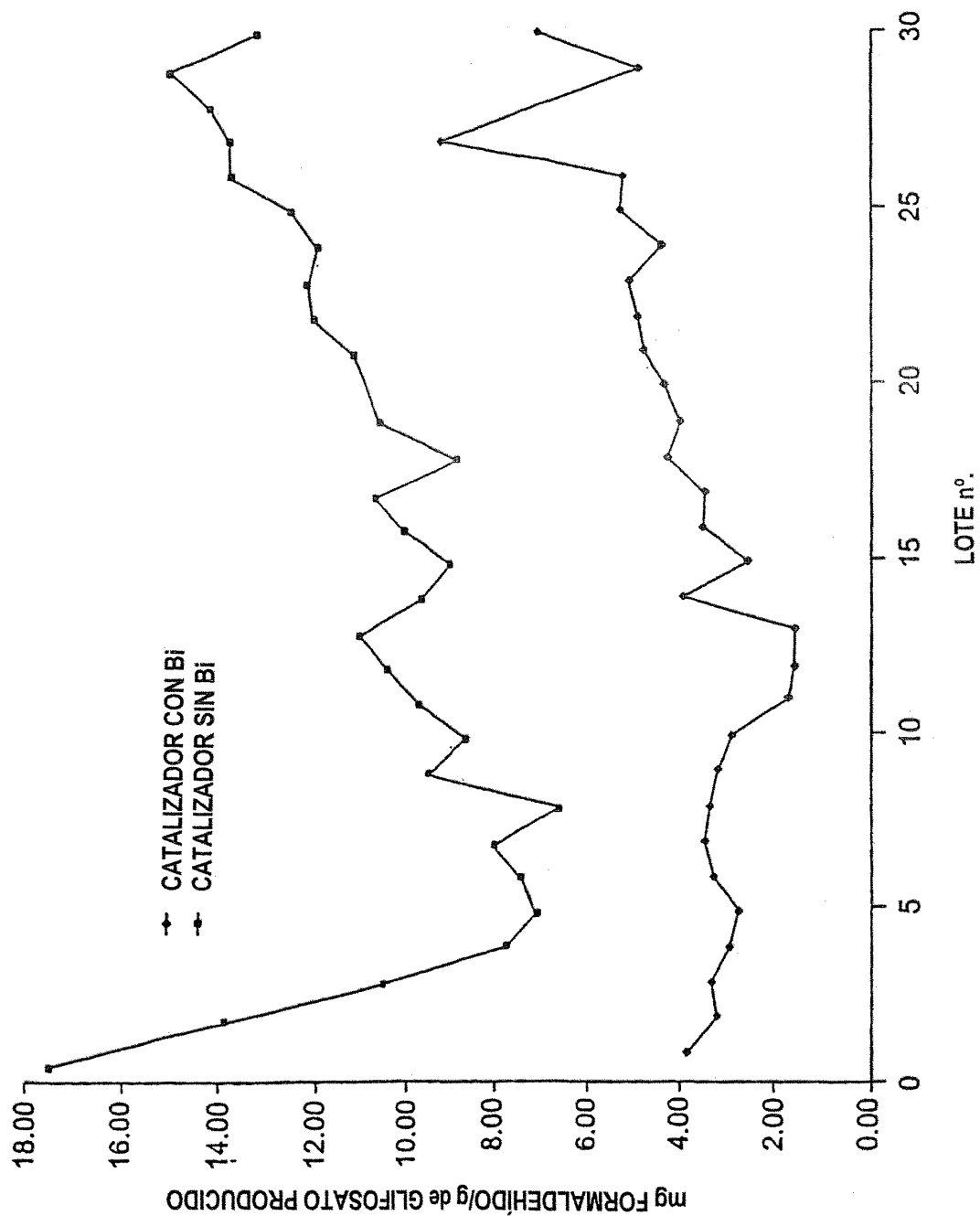
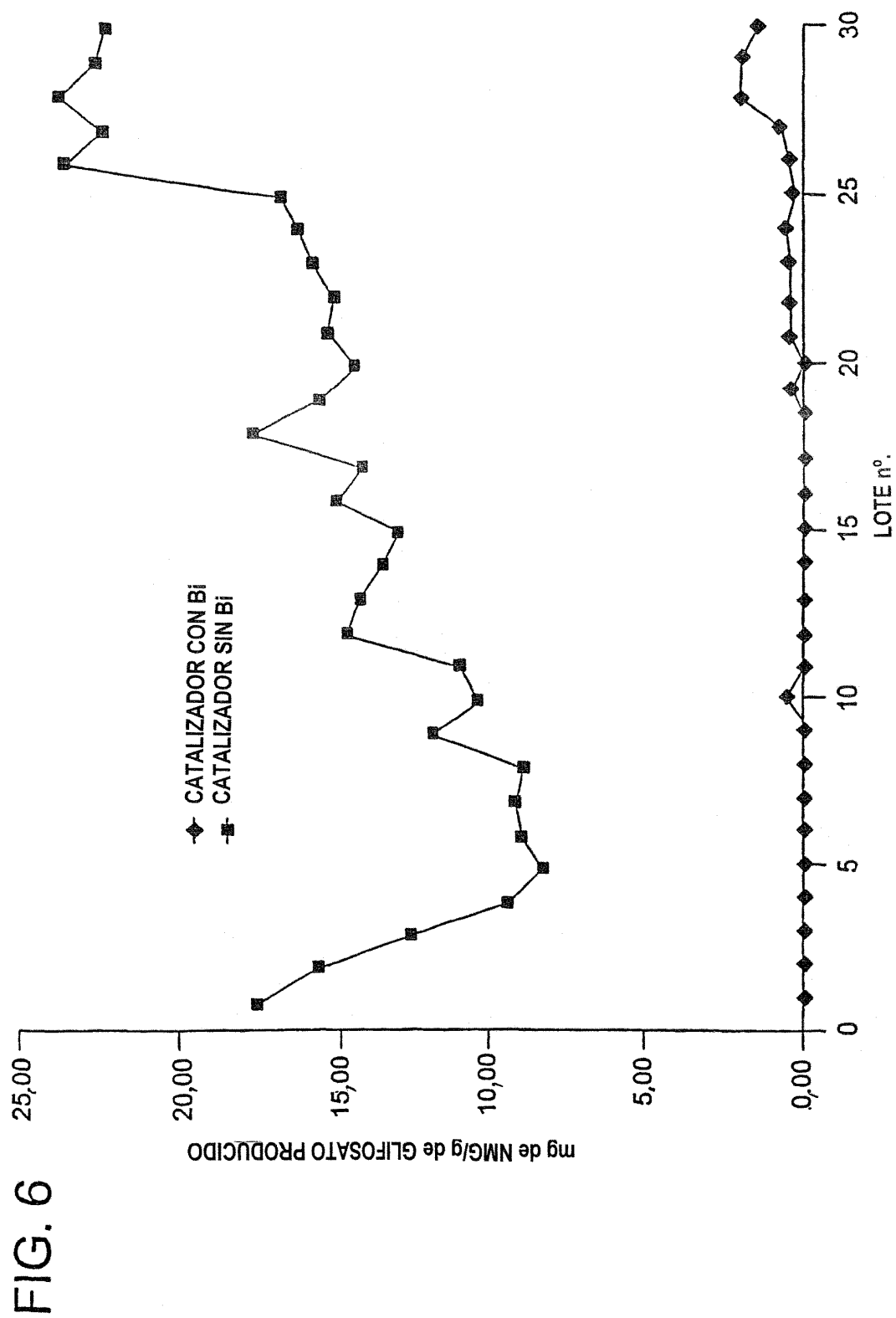
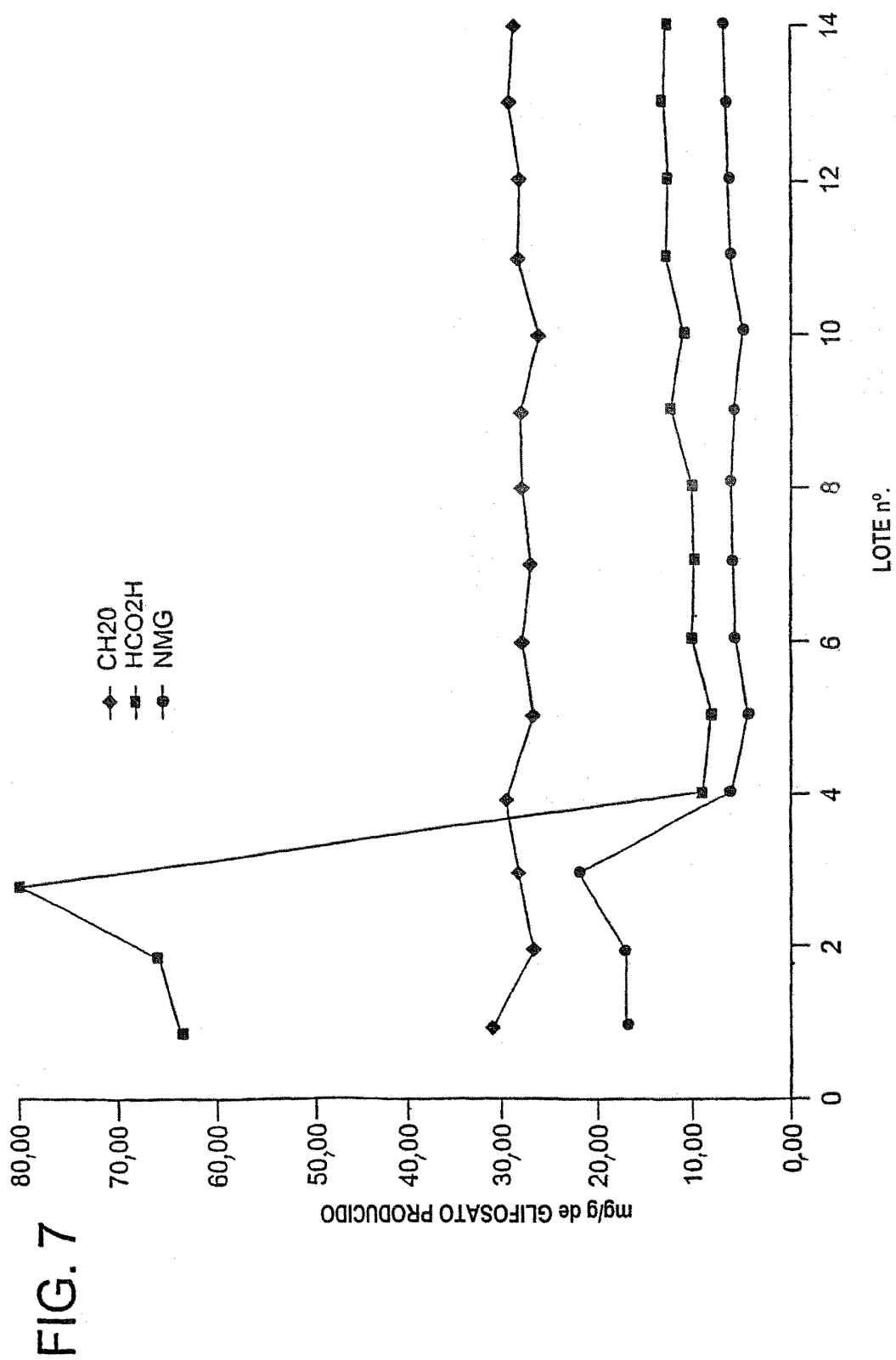
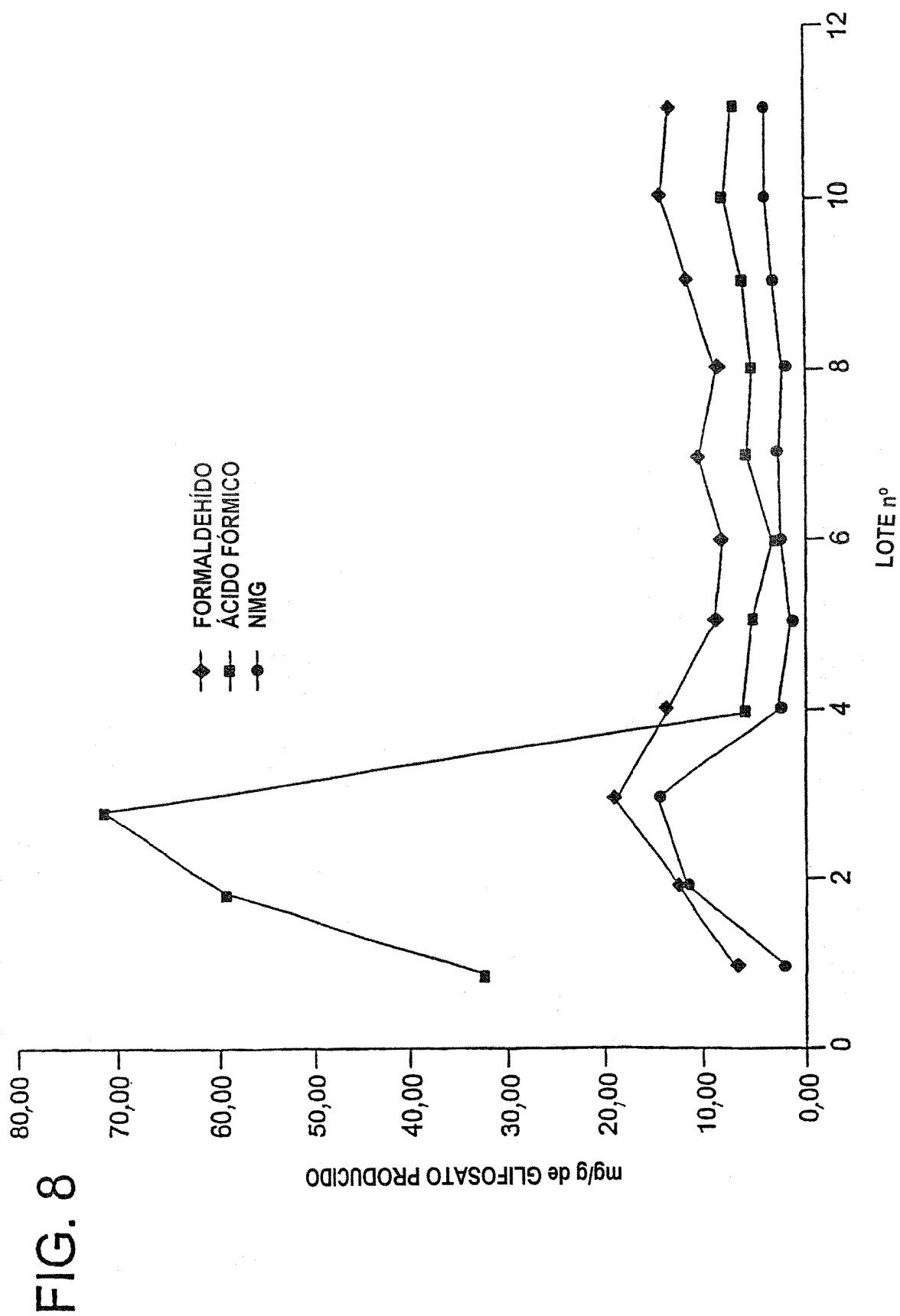
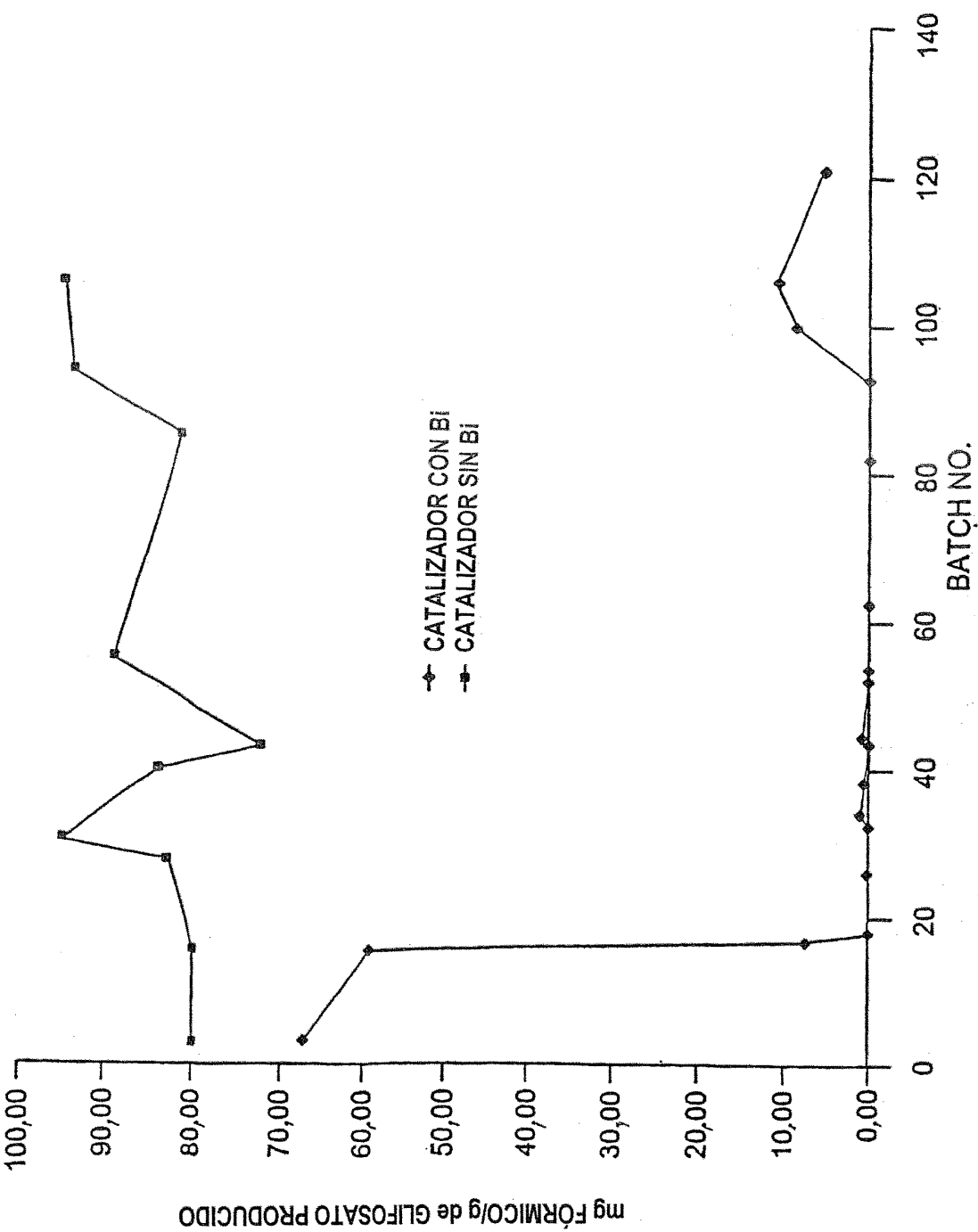


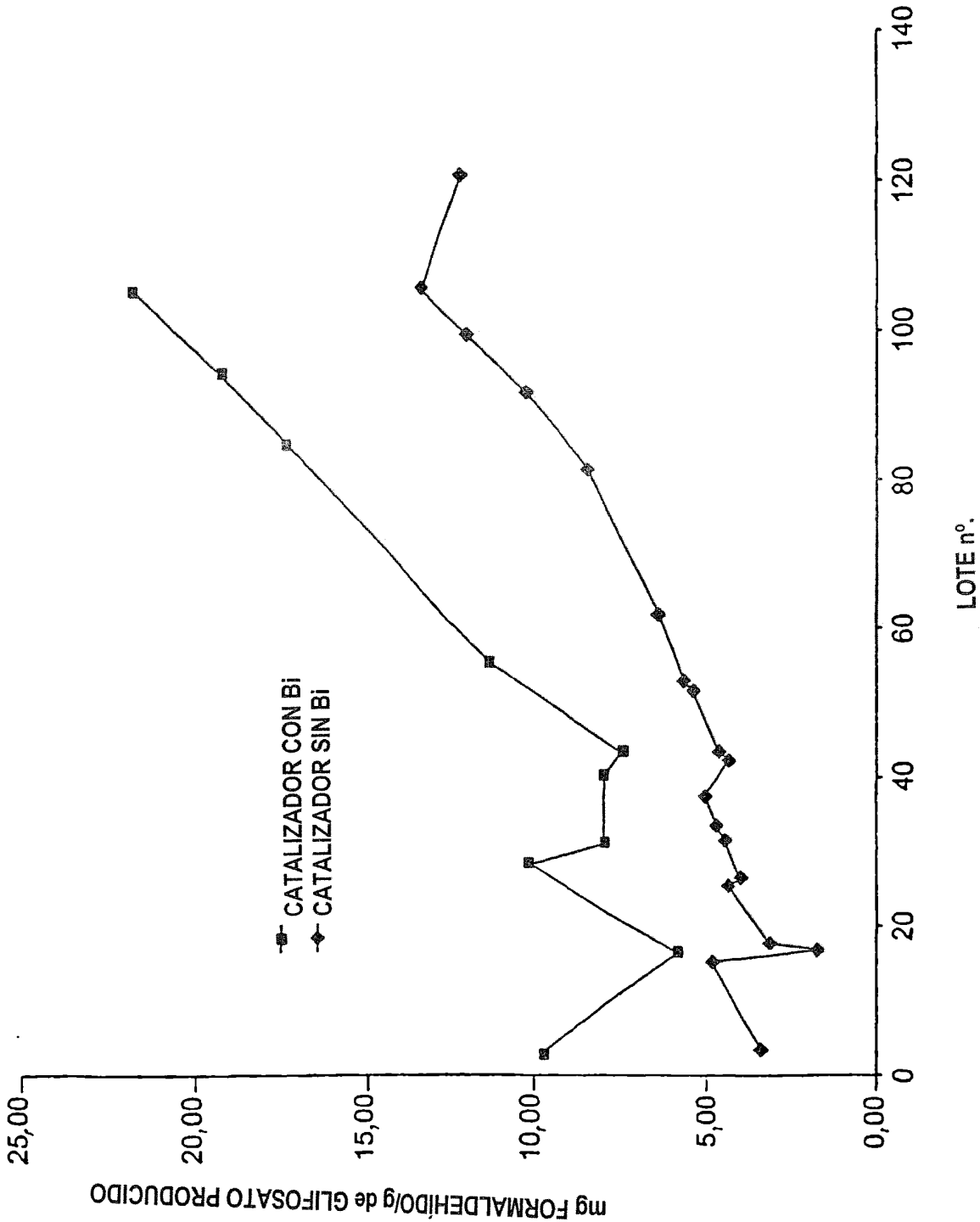
FIG. 5











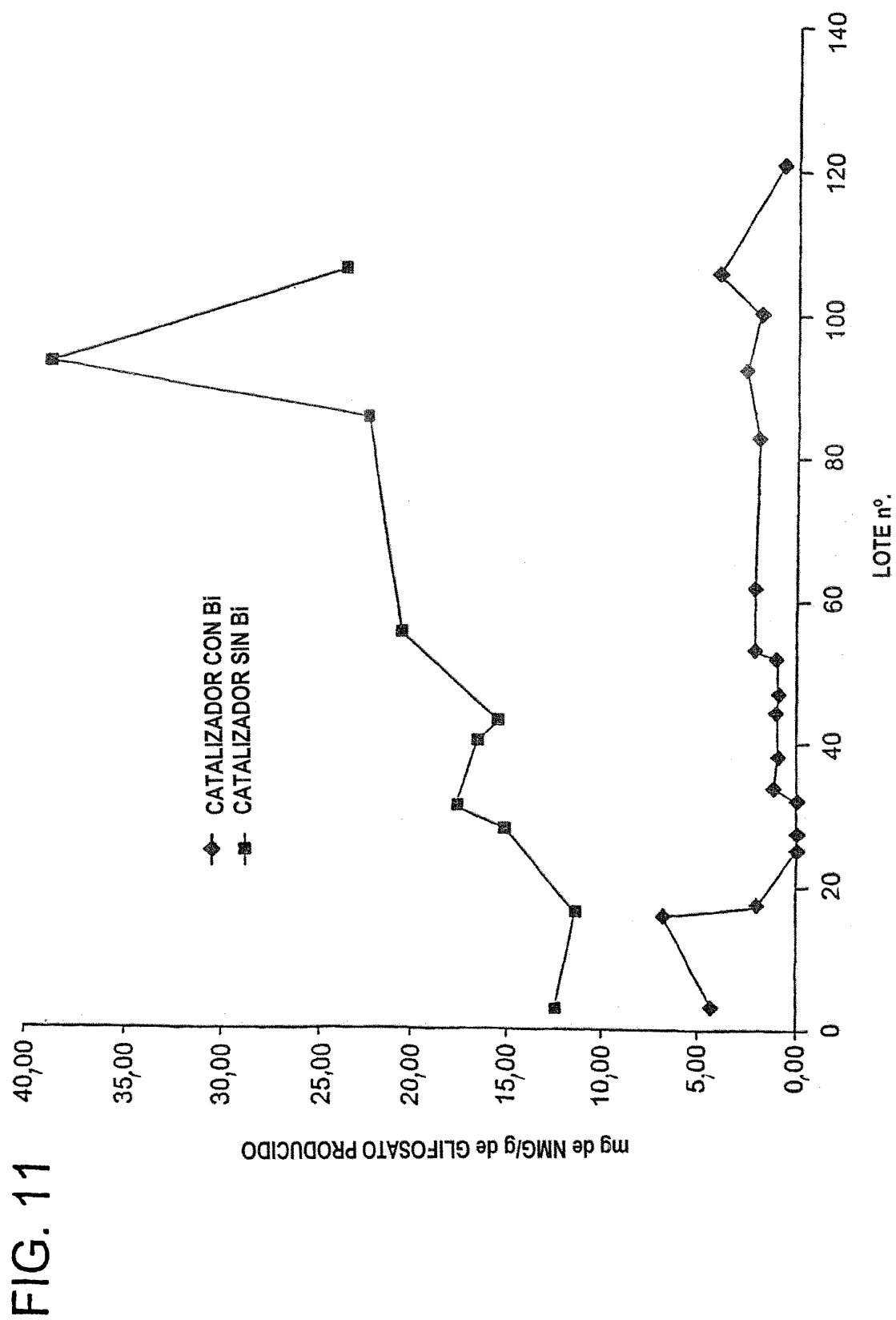


FIG. 12

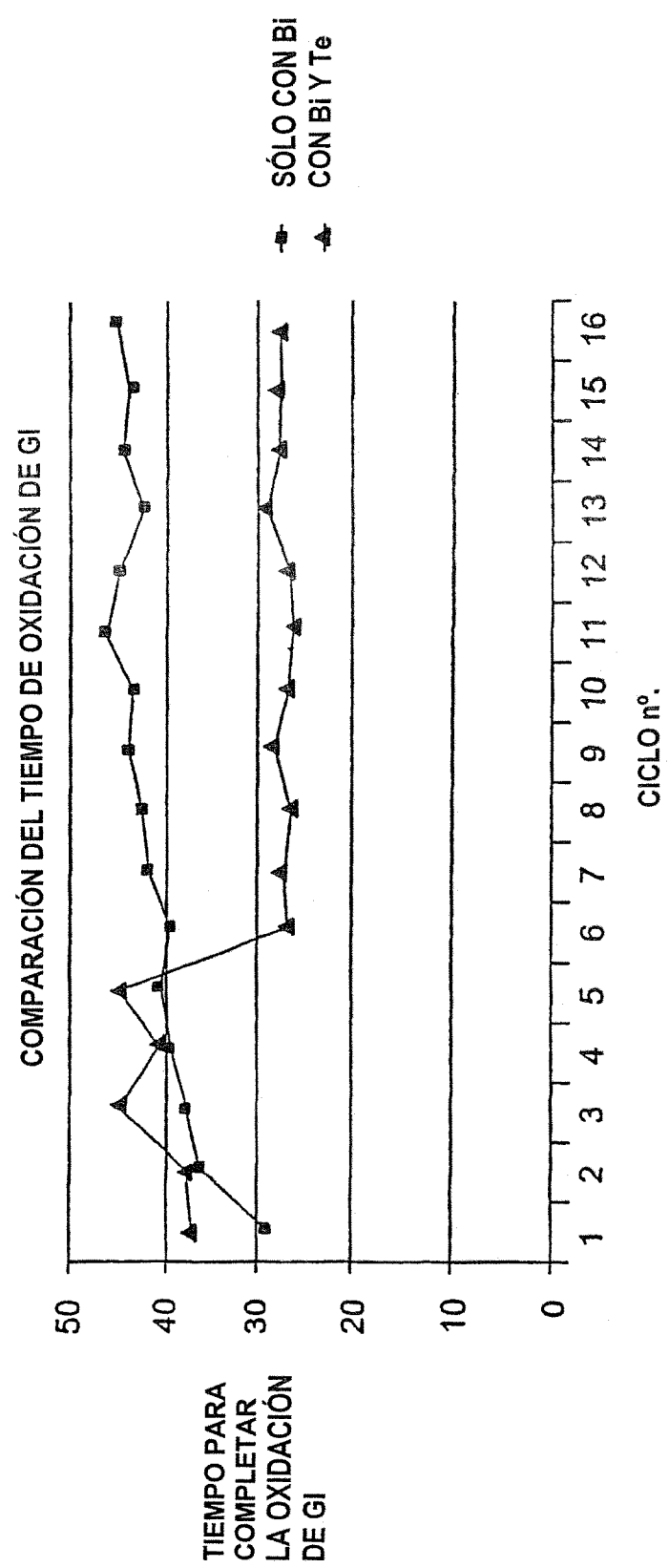
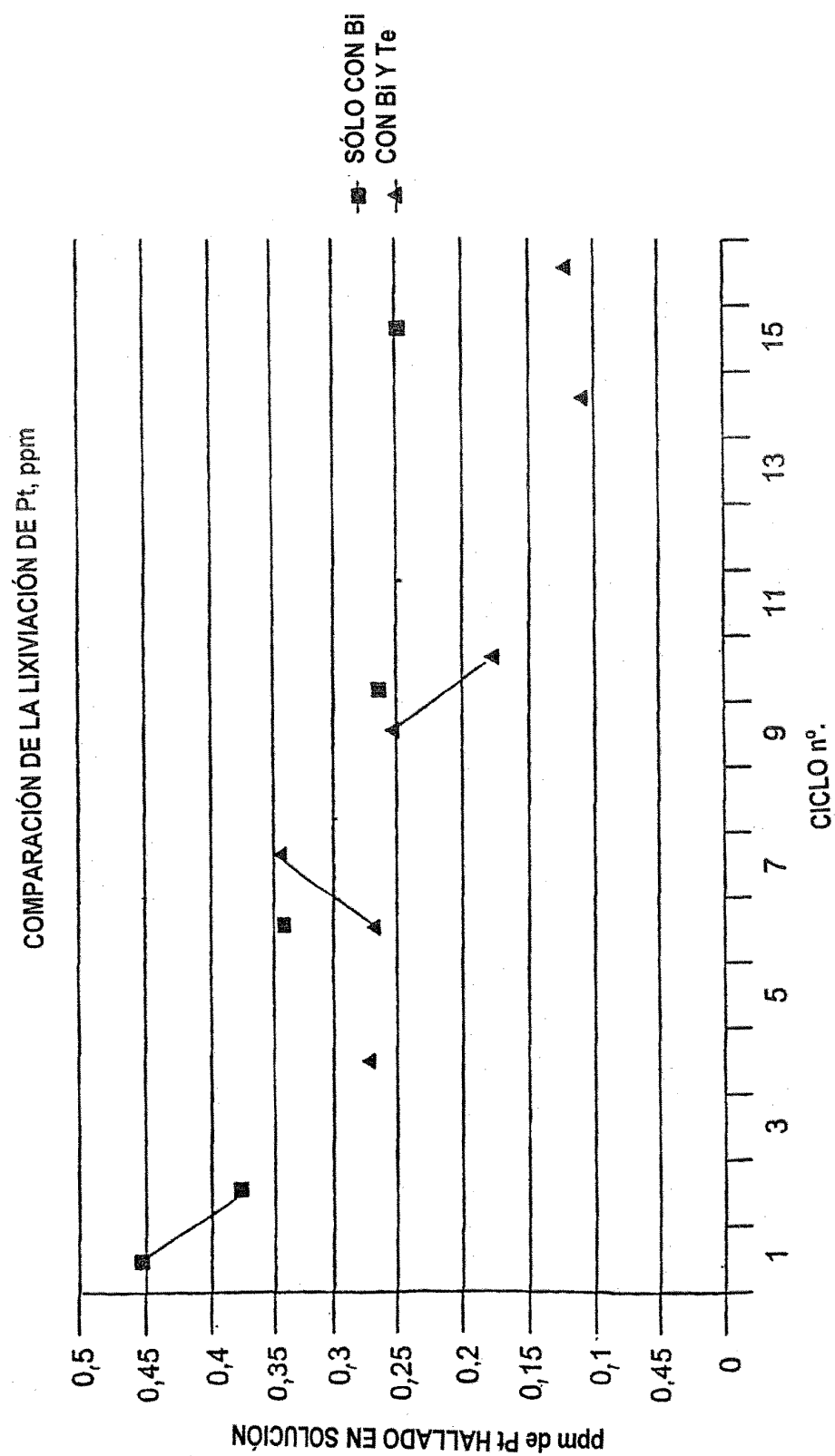
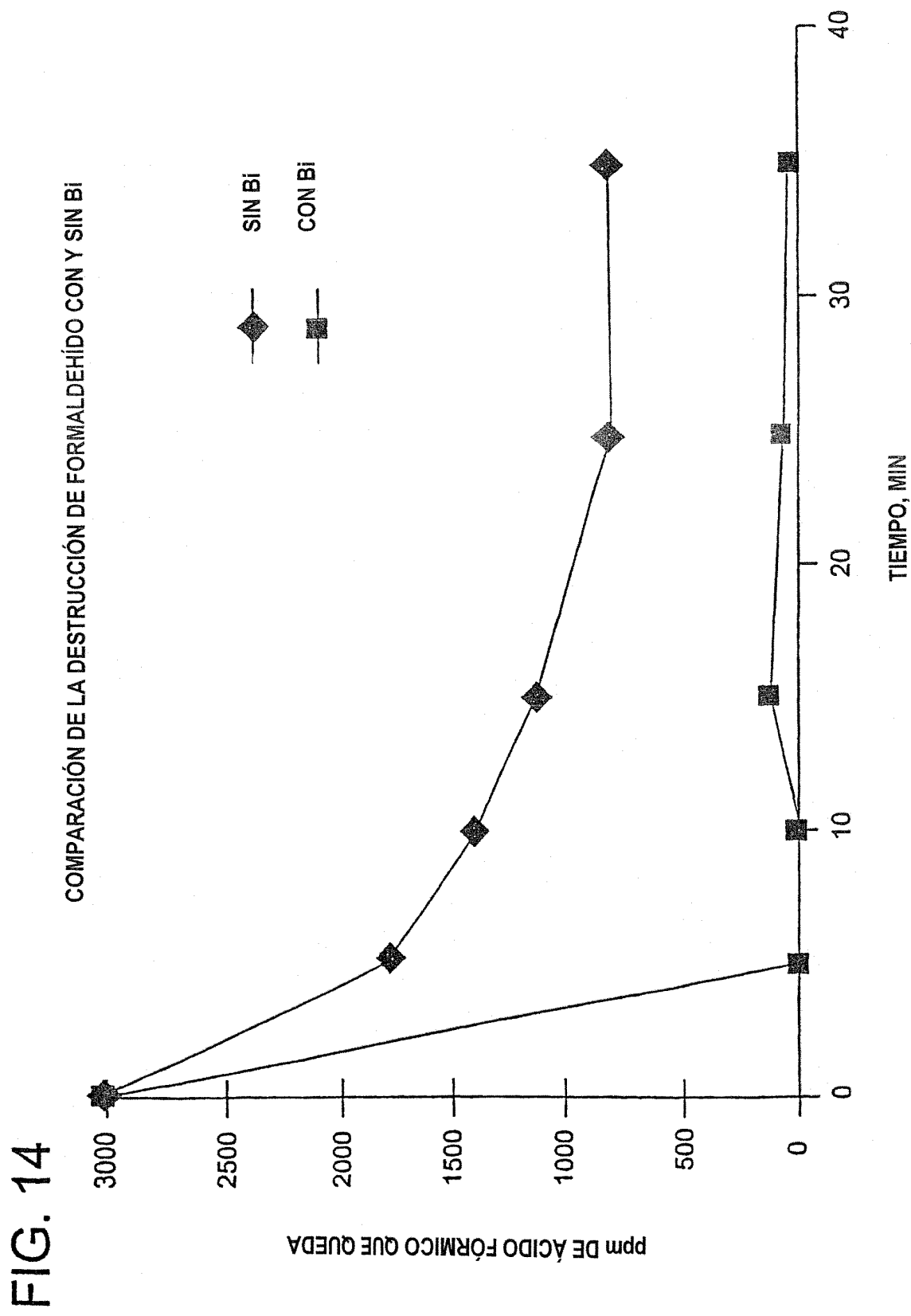


FIG. 13





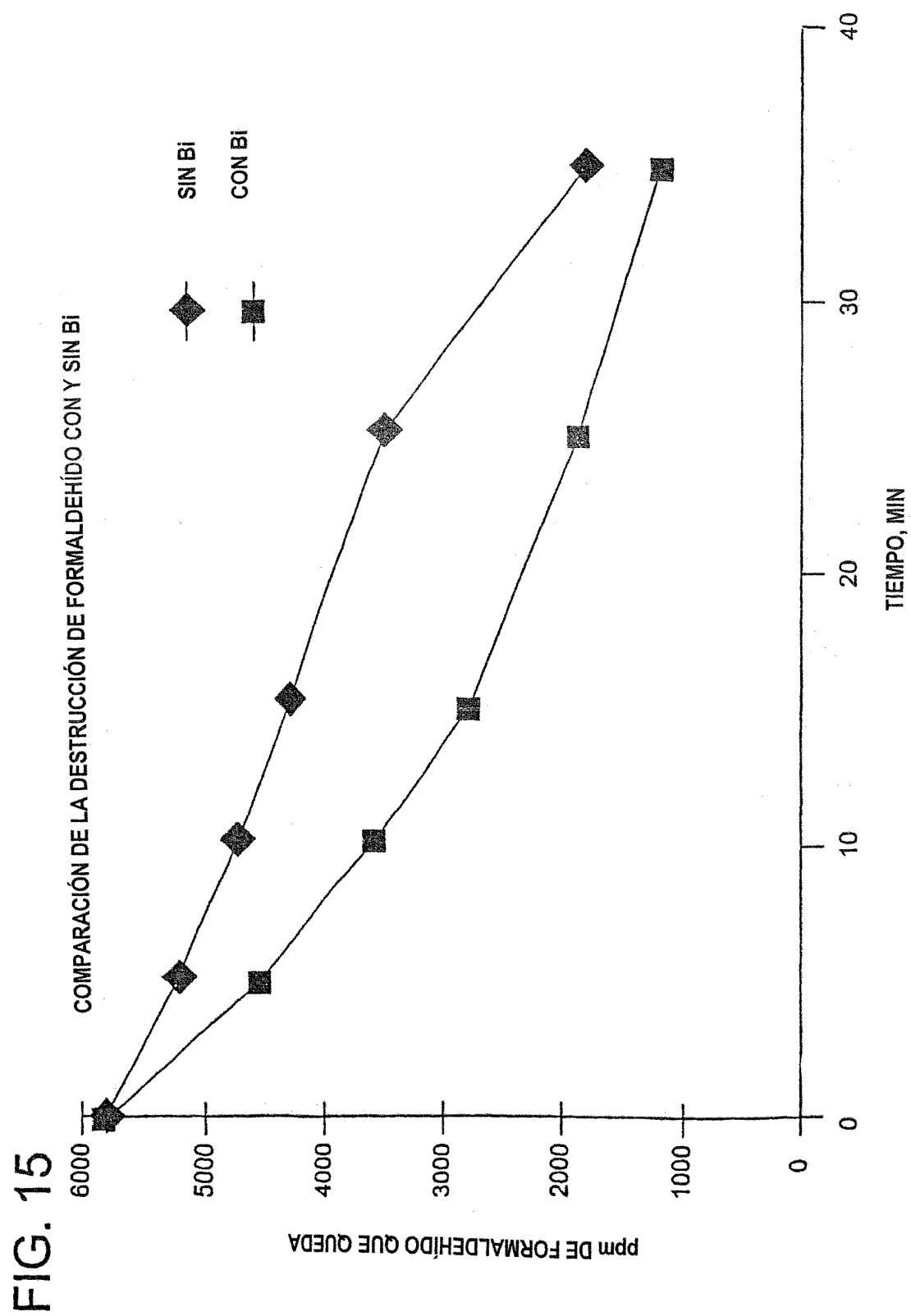


FIG. 16

COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE OXIDACIÓN DE CHOOH

