

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 21/18

B01J 23/40 C07F 9/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99805459.3

[43] 公开日 2001 年 6 月 6 日

[11] 公开号 CN 1298322A

[22] 申请日 1999.2.17 [21] 申请号 99805459.3

[30] 优先权

[32] 1998.2.25 [33] US [31] 60/075,988

[32] 1999.2.11 [33] US [31] 09/248,655

[86] 国际申请 PCT/US99/03402 1999.2.17

[87] 国际公布 WO99/43430 英 1999.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.25

[71] 申请人 孟山都公司

地址 美国密苏里

[72] 发明人 J·R·艾伯纳 M·A·雷博

K-T·万 A·伍兹

P·E·罗杰斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 龙传红

权利要求书 27 页 说明书 47 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 深度还原的氧化催化剂及其用于催化液相氧化反应的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种改进的催化剂,包含表面有贵金属的炭载体,用于催化液相氧化反应,特别是在酸性氧化环境中和在溶解贵金属的溶剂、反应物、中间产物、或产物存在下;所述改进的催化剂的制备方法;使用这种催化剂的液相氧化方法,其中所述催化剂表现出改进的耐贵金属沥滤性,特别是在酸性氧化环境中和在溶解贵金属的溶剂、反应物、中间产物、或产物存在下;以及用这种催化剂使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸(即“PMIDA”)或其盐氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸(即“草甘磷”)或其盐的液相氧化方法,其中甲醛和甲酸副产物氧化成二氧化碳和水的氧化增加。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体，所述催化剂的特征在于：所述催化剂的干试样在氢气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，产生不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂。
2. 权利要求 1 的氧化催化剂，其中所述一氧化碳产量不大于约 0.5mmol 一氧化碳/g 催化剂。
3. 权利要求 1 的氧化催化剂，其中所述一氧化碳产量不大于约 0.3mmol 一氧化碳/g 催化剂。
4. 一种氧化催化剂，包含表面有贵金属和促进剂的炭载体，所述催化剂的特征在于：所述催化剂的干试样在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后暴露于氧化剂之前，在氢气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，产生不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂。
5. 权利要求 4 的氧化催化剂，其中所述催化剂的至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。
6. 权利要求 4 的氧化催化剂，其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。
7. 权利要求 4 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈、铈和铈的金属。
8. 权利要求 4 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括锡。
9. 权利要求 4 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括铁。
10. 权利要求 4 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括钛。
11. 权利要求 4 的氧化催化剂，其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。
12. 权利要求 11 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括铁和锡。

13. 权利要求 4 的氧化催化剂, 其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。

14. 权利要求 4 的氧化催化剂, 其中在所述表面的大多数贵金属原子与所述促进剂合金化。

15. 权利要求 4 的氧化催化剂, 其中在所述表面的基本上所有贵金属原子都与所述促进剂合金化。

16. 权利要求 4 的氧化催化剂, 其中所述一氧化碳产量不大于约 0.5mmol 一氧化碳/g 催化剂。

17. 权利要求 4 的氧化催化剂, 其中所述一氧化碳产量不大于约 0.3mmol 一氧化碳/g 催化剂。

18. 一种氧化催化剂, 包含表面有贵金属、碳、和氧的炭载体, 其中通过 X-射线光电子能谱法测量, 所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

19. 权利要求 18 的氧化催化剂, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 40: 1。

20. 权利要求 18 的氧化催化剂, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 50: 1。

21. 权利要求 18 的氧化催化剂, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 60: 1。

22. 权利要求 18 的氧化催化剂, 其中通过 X-射线光电子能谱法测量, 所述表面氧原子与贵金属原子之比小于 7: 1。

23. 权利要求 22 的氧化催化剂, 其中所述氧原子与贵金属原子之比小于约 6: 1。

24. 权利要求 22 的氧化催化剂, 其中所述氧原子与贵金属原子之比小于约 5: 1。

25. 一种氧化催化剂, 包含表面有贵金属、促进剂、碳、和氧的炭载体, 其中所述催化剂的特征在于: 所述催化剂在氢气氛中在约 500 °C 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前, 通过 X-射线光电子能谱法测量, 所述表面碳原子

与氧原子之比为至少约 30: 1。

26. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 40: 1。

27. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 50: 1。

28. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 60: 1。

29. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述催化剂的特征在于: 所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前, 所述表面氧原子与贵金属原子之比小于 7: 1。

30. 权利要求 29 的氧化催化剂, 其中所述氧原子与贵金属原子之比小于约 6: 1。

31. 权利要求 29 的氧化催化剂, 其中所述氧原子与贵金属原子之比小于约 5: 1。

32. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

33. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

34. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈和锆的金属。

35. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括锡。

36. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括铁。

37. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括钛。

38. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中至少两种促进剂位于所述载体表面。

39. 权利要求 38 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括铁和锡。

40. 权利要求 25 的氧化催化剂, 其中在所述表面的贵金属原子与



至少约 40: 1。

52. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 50: 1。

53. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 60: 1。

54. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述催化剂的特征在于: 所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前, 所述表面层中氧原子与贵金属原子之比小于 7: 1。

55. 权利要求 54 的氧化催化剂, 其中所述氧原子与贵金属原子之比小于约 6: 1。

56. 权利要求 54 的氧化催化剂, 其中所述氧原子与贵金属原子之比小于约 5: 1。

57. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

58. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

59. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈和铈的金属。

60. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括锡。

61. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括铁。

62. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括钛。

63. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中至少两种促进剂位于所述载体表面。

64. 权利要求 63 的氧化催化剂, 其中所述促进剂包括铁和锡。

65. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。

66. 权利要求 50 的氧化催化剂, 其中在所述表面的大多数贵金属

原子与所述促进剂合金化。

67. 权利要求 50 的氧化催化剂，其中在所述表面的基本上所有贵金属原子都与所述促进剂合金化。

68. 一种氧化催化剂，通过包括以下步骤的方法制备：使贵金属沉积于炭载体表面，然后在高于约 500℃ 的温度下加热所述表面。

69. 权利要求 68 的氧化催化剂，其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

70. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

71. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈、铈和铈的金属。

72. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括锡。

73. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括铁。

74. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括钛。

75. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。

76. 权利要求 75 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括铁和锡。

77. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。

78. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中在所述表面的大多数贵金属原子与所述促进剂合金化。

79. 权利要求 69 的氧化催化剂，其中在所述表面的基本上所有贵金属原子都与所述促进剂合金化。

80. 权利要求 68 的氧化催化剂，其中所述温度为约 550 至约 1200℃。

81. 权利要求 68 的氧化催化剂，其中所述温度为约 550 至约 900℃。

82. 权利要求 68 的氧化催化剂，其中所述加热在非氧化的环境中

由至少一种促进剂构成。

113. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

114. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈和铈的金属。

115. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括锡。

116. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括铁。

117. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括钛。

118. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。

119. 权利要求 118 的氧化催化剂，其中所述促进剂包括铁和锡。

120. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。

121. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中在所述表面的大多数贵金属原子与所述促进剂合金化。

122. 权利要求 112 的氧化催化剂，其中在所述表面的基本上所有贵金属原子都与所述促进剂合金化。

123. 权利要求 111 的氧化催化剂，其中所述还原环境包含氨气。

124. 权利要求 111 的氧化催化剂，其中所述还原环境包含 NaBH_4 。

125. 一种氧化催化剂的制备方法，所述方法包括：使贵金属沉积于炭载体的表面，然后在高于约 500°C 的温度下加热所述表面。

126. 权利要求 125 的方法，其中所述温度为约 550 至约 1200°C 。

127. 权利要求 125 的方法，其中所述温度为约 550 至约 900°C 。

128. 权利要求 125 的方法，其中所述加热在非氧化的环境中进行。

129. 权利要求 128 的方法，其中所述温度为约 550 至约 1200°C 。

130. 权利要求 128 的方法，其中所述非氧化的环境主要由至少一种选自 N_2 和稀有气体的气体组成。

131. 权利要求 128 的方法，其中所述非氧化的环境包括还原环境。

132. 权利要求 131 的方法，其中所述温度为约 550 至约 1200℃。
133. 权利要求 131 的方法，其中所述还原环境包含 H₂。
134. 权利要求 125 的方法，还包括使所述炭载体表面处于氨气中。
135. 权利要求 125 的方法，还包括使所述炭载体表面与含有铵离子的溶液接触。
136. 权利要求 135 的方法，其中在所述贵金属沉积于所述表面之后，使所述炭载体表面与含有铵离子的溶液接触。
137. 权利要求 125 的方法，还包括使所述炭载体表面与 NaBH₄ 接触。
138. 权利要求 125 的方法，还包括在所述贵金属沉积于所述表面之前，从所述炭载体表面除去氧。
139. 权利要求 125 的方法，其中利用贵金属前体使所述贵金属沉积于所述炭载体表面，所述贵金属前体包含处于比所述贵金属的最高氧化态低的氧化态的贵金属。
140. 权利要求 125 的方法，其中所述催化剂至少 0.05%（重）由至少一种促进剂构成。
141. 权利要求 140 的方法，其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。
142. 权利要求 140 的方法，其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈、铈和铈的金属。
143. 权利要求 140 的方法，其中所述促进剂包括锡。
144. 权利要求 140 的方法，其中所述促进剂包括铁。
145. 权利要求 140 的方法，其中所述促进剂包括钛。
146. 权利要求 140 的方法，其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。
147. 权利要求 140 的方法，其中所述促进剂包括铁和锡。
148. 权利要求 140 的方法，其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。
149. 权利要求 140 的方法，其中在所述表面的大多数贵金属原子

与上述促进剂合金化。

150. 权利要求 140 的方法，其中在上述表面的基本上所有贵金属原子都与上述促进剂合金化。

151. 一种由表面有碳和氧的炭载体制备氧化催化剂的方法，所述方法包括：使贵金属沉积于所述表面，然后在至少约 400℃ 的温度下加热所述表面，其中在上述贵金属沉积之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述炭载体表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

152. 权利要求 151 的方法，其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

153. 权利要求 152 的方法，其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

154. 权利要求 152 的方法，其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈、铈和铈的金属。

155. 权利要求 152 的方法，其中所述促进剂包括锡。

156. 权利要求 152 的方法，其中所述促进剂包括铁。

157. 权利要求 152 的方法，其中所述促进剂包括钛。

158. 权利要求 152 的方法，其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。

159. 权利要求 152 的方法，其中所述促进剂包括铁和锡。

160. 权利要求 152 的方法，其中在上述表面的贵金属原子与上述促进剂合金化。

161. 权利要求 152 的方法，其中在上述表面的大多数贵金属原子与上述促进剂合金化。

162. 权利要求 152 的方法，其中在上述表面的基本上所有贵金属原子都与上述促进剂合金化。

163. 权利要求 151 的方法，其中所述温度为至少约 500℃。

164. 权利要求 151 的方法，其中所述温度为约 550 至约 1200℃。

165. 权利要求 151 的方法，其中所述温度为约 550 至约 900℃。

166. 权利要求 151 的方法，其中所述加热在非氧化的环境中进行。

包括使所述混合物在氧气存在下与氧化催化剂接触，其中所述催化剂：

包含表面有贵金属和促进剂的炭载体；和

特征在于：所述催化剂的干试样在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后暴露于氧化剂中之前，在氢气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，产生不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。

233. 权利要求 232 的方法，其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

234. 权利要求 232 的方法，其中所述一氧化碳产量不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂。

235. 权利要求 232 的方法，其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

236. 一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述方法包括使所述混合物在氧气存在下与氧化催化剂接触，其中所述催化剂包含表面有贵金属、碳和氧的炭载体，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

237. 权利要求 236 的方法，其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

238. 权利要求 236 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

239. 一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述方法包括使所述混合物在氧气存在下与氧化催化剂接触，其中所述催化剂：

包含表面有贵金属、促进剂、碳、和氧的炭载体；和

特征在于：所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

240. 权利要求 239 的方法，其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

241. 权利要求 239 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

242. 权利要求 239 的方法，其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

243. 一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述方法包括使所述混合物在氧气存在下与氧化催化剂接触，其中所述催化剂包含炭载体，所述炭载体有：(a) 在所述炭载体表面的贵金属；和 (b) 从表面向内测量厚度约 50 埃且包含氧和碳的表面层，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

244. 权利要求 243 的方法，其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

245. 权利要求 243 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

246. 一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述方法包括使所述混合物在氧气存在下与氧化催化剂接触，其中所述催化剂：

包含炭载体，所述炭载体有：(a) 在所述炭载体表面的贵金属和促进剂；和 (b) 从表面向内测量厚度约 50 埃且包含氧和碳的表面层；

特征在于：所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

247. 权利要求 246 的方法，其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

248. 权利要求 246 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

249. 权利要求 246 的方法，其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由

至少一种促进剂构成。

250. 一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述方法包括：

通过包括以下步骤的方法形成氧化催化剂：使贵金属沉积于炭载体表面，然后在至少约 400℃ 的温度下加热所述表面；和

使所述混合物在氧气存在下与所述氧化催化剂接触。

251. 权利要求 250 的方法，其中使所述混合物在连续的反应系统中在氧气存在下与所述氧化催化剂接触。

252. 权利要求 250 的方法，其中所述催化剂至少 0.05%（重）由至少一种促进剂构成。

253. 权利要求 252 的方法，其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

254. 权利要求 252 的方法，其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈、铈和铈的金属。

255. 权利要求 252 的方法，其中所述促进剂包括锡。

256. 权利要求 252 的方法，其中所述促进剂包括铁。

257. 权利要求 252 的方法，其中所述促进剂包括钛。

258. 权利要求 252 的方法，其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。

259. 权利要求 258 的方法，其中所述促进剂包括铁和锡。

260. 权利要求 252 的方法，其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。

261. 权利要求 252 的方法，其中在所述表面的大多数贵金属原子与所述促进剂合金化。

262. 权利要求 252 的方法，其中在所述表面的基本上所有贵金属原子都与所述促进剂合金化。

263. 权利要求 250 的方法，其中所述温度为至少约 500℃。

264. 权利要求 250 的方法，其中在所述贵金属沉积之前，所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳

原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

265. 权利要求 250 的方法，其中所述加热在非氧化的环境中进行。

266. 权利要求 265 的方法，其中所述非氧化的环境包括还原环境。

267. 权利要求 266 的方法，其中所述还原环境包含 H_2 。

268. 一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述方法包括：

通过包括以下步骤的方法形成氧化催化剂：(a) 使贵金属沉积于炭载体表面，和 (b) 使所述表面处于还原环境中；和

使所述混合物在氧气存在下与所述氧化催化剂接触，

其中，在所述贵金属沉积之前，所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

269. 权利要求 268 的方法，其中使所述混合物在连续的反应系统中在氧气存在下与所述氧化催化剂接触。

270. 权利要求 268 的方法，其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

271. 权利要求 270 的方法，其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

272. 权利要求 270 的方法，其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈、铈和铈的金属。

273. 权利要求 270 的方法，其中所述促进剂包括锡。

274. 权利要求 270 的方法，其中所述促进剂包括铁。

275. 权利要求 270 的方法，其中所述促进剂包括钛。

276. 权利要求 270 的方法，其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。

277. 权利要求 258 的方法，其中所述促进剂包括铁和锡。

278. 权利要求 270 的方法，其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。

279. 权利要求 270 的方法，其中在所述表面的大多数贵金属原子

与所述促进剂合金化。

280. 权利要求 270 的方法，其中在所述表面的基本上所有贵金属原子都与所述促进剂合金化。

281. 一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法，所述方法包括使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐在氧气存在下与氧化催化剂接触，其中所述催化剂：

包含表面有贵金属的炭载体；和

特征在于：所述催化剂的干试样在氮气中以约 10°C/min 的速率从约 20°C 加热至约 900°C 然后在约 900°C 保持约 30 分钟时，产生不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。

282. 权利要求 281 的方法，其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

283. 权利要求 281 的方法，其中所述一氧化碳产量不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂。

284. 权利要求 281 的方法，其中所述一氧化碳产量不多于约 0.5mmol 一氧化碳/g 催化剂。

285. 权利要求 281 的方法，其中所述一氧化碳产量不多于约 0.3mmol 一氧化碳/g 催化剂。

286. 权利要求 281 的方法，其中所述氧化在溶液或浆液中进行，以这样的速度向所述溶液或浆液中引入氧气以致至少约 40%的氧气被利用。

287. 权利要求 281 的方法，其中所述氧化在溶液或浆液中进行，以这样的速度向所述溶液或浆液中引入氧气以致至少约 60%的氧气被利用。

288. 权利要求 281 的方法，其中所述氧化在溶液或浆液中进行，以这样的速度向所述溶液或浆液中引入氧气以致至少约 80%的氧气被利用。

289. 权利要求 281 的方法，其中所述氧化在溶液或浆液中进行，以这样的速度向所述溶液或浆液中引入氧气以致至少约 90%的氧气被

利用。

290. 权利要求 281 的方法，其中所述氧化在溶液或浆液中进行，以这样的速度向所述溶液或浆液中引入氧气以致直到所述试剂已消耗至少约 80% 时至少约 40% 的氧气被利用，然后以降低的速度向所述溶液或浆液中引入氧气以增强所述溶液或浆液中甲醛的氧化。

291. 权利要求 281 的方法，还包括向所述溶液或浆液中引入牺牲还原剂。

292. 权利要求 291 的方法，其中所述牺牲还原剂包括甲醛、甲酸或其混合物。

293. 一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法，所述方法包括使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐在氧气存在下与氧化催化剂接触，其中所述催化剂包含表面有贵金属、碳和氧的炭载体，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

294. 权利要求 293 的方法，其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

295. 权利要求 293 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

296. 权利要求 293 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 40: 1。

297. 权利要求 293 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 50: 1。

298. 权利要求 293 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 60: 1。

299. 权利要求 293 的方法，其中通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面氧原子与贵金属原子之比低于约 8: 1。

300. 权利要求 299 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 7: 1。

301. 权利要求 299 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低

于约 6: 1。

302. 权利要求 299 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 5: 1。

303. 一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法，所述方法包括使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐在氧气存在下与氧化催化剂接触，其中所述催化剂包含炭载体，所述炭载体包含：(a) 在所述炭载体表面的贵金属；和 (b) 从所述表面向内测量厚度约 50 埃且包含氧和碳的表面层，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

304. 权利要求 303 的方法，其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

305. 权利要求 303 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

306. 权利要求 303 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 40: 1。

307. 权利要求 303 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 50: 1。

308. 权利要求 303 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 60: 1。

309. 权利要求 303 的方法，其中通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面层中氧原子与贵金属原子之比低于约 8: 1。

310. 权利要求 309 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 7: 1。

311. 权利要求 309 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 6: 1。

312. 权利要求 309 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 5: 1。

313. 一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法，所述方法包括：

通过包括以下步骤的方法制备氧化催化剂：使贵金属沉积于炭载体表面，然后在至少约 400℃ 的温度下加热所述表面；和

使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐在氧气存在下与所述氧化催化剂接触。

314. 权利要求 313 的方法，其中使所述 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐在连续的反应器系统中在氧气存在下与所述氧化催化剂接触。

315. 权利要求 313 的方法，其中所述温度为至少约 500℃。

316. 权利要求 313 的方法，其中所述温度为约 550 至约 1200℃。

317. 权利要求 313 的方法，其中所述温度为约 550 至约 900℃。

318. 权利要求 313 的方法，其中在所述贵金属沉积之前，所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

319. 权利要求 313 的方法，其中所述加热在非氧化的环境中进行。

320. 权利要求 319 的方法，其中所述温度为至少约 500℃。

321. 权利要求 319 的方法，其中所述温度为约 550 至约 1200℃。

322. 权利要求 319 的方法，其中所述非氧化的环境主要由至少一种选自 N₂ 和稀有气体的气体组成。

323. 权利要求 319 的方法，其中在所述贵金属沉积之前，所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

324. 权利要求 319 的方法，其中所述非氧化的环境包括还原环境。

325. 权利要求 324 的方法，其中所述温度为至少约 500℃。

326. 权利要求 324 的方法，其中所述温度为约 550 至约 1200℃。

327. 权利要求 324 的方法，其中所述还原环境包含 H₂。

328. 权利要求 324 的方法，其中在所述贵金属沉积之前，所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

329. 一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法，所述方法包

括:

通过包括以下步骤的方法形成氧化催化剂: (a) 使贵金属沉积于炭载体表面, 和 (b) 使所述表面处于还原环境中; 和

使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐在氧气存在下与所述氧化催化剂接触,

其中, 在所述贵金属沉积之前, 所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

330. 权利要求 329 的方法, 其中使所述 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐在连续的反应器系统中在氧气存在下与所述氧化催化剂接触。

331. 权利要求 329 的方法, 其中所述还原环境包含氨气。

332. 权利要求 329 的方法, 其中所述还原环境包含 NaBH_4 。

333. 一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法, 所述方法包括在氧气存在下使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐与氧化催化剂接触, 所述催化剂包含表面有贵金属、促进剂、碳和氧的炭载体。

334. 权利要求 333 的方法, 其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

335. 权利要求 333 的方法, 其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

336. 权利要求 333 的方法, 其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

337. 权利要求 333 的方法, 其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、锑、硒、铁、铈、铈、铈、铈和铈的金属。

338. 权利要求 333 的方法, 其中所述促进剂包括锡。

339. 权利要求 333 的方法, 其中所述促进剂包括铁。

340. 权利要求 333 的方法, 其中所述促进剂包括钛。

341. 权利要求 333 的方法, 其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。

342. 权利要求 258 的方法，其中所述促进剂包括铁和锡。

343. 权利要求 333 的方法，其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。

344. 权利要求 333 的方法，其中在所述表面的大多数贵金属原子与所述促进剂合金化。

345. 权利要求 333 的方法，其中在所述表面的基本上所有贵金属原子都与所述促进剂合金化。

346. 权利要求 333 的方法，其中所述催化剂的特征在于：所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

347. 权利要求 346 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

348. 权利要求 346 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 40: 1。

349. 权利要求 346 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 50: 1。

350. 权利要求 346 的方法，其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 60: 1。

351. 权利要求 346 的方法，其中所述催化剂的特征在于：所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，所述表面氧原子与贵金属原子之比低于约 8: 1。

352. 权利要求 351 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 7: 1。

353. 权利要求 351 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 6: 1。

354. 权利要求 351 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 5: 1。

355. 权利要求 333 的方法, 其中所述催化剂的特征在于: 所述催化剂的干试样在氢气氛中在约 500°C 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后暴露于氧化剂中之前, 在氮气氛中以约 10°C/min 的速率从约 20°C 加热至约 900°C 然后在约 900°C 保持约 30 分钟时, 产生不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。

356. 权利要求 355 的方法, 其中所述一氧化碳的产量不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂。

357. 权利要求 355 的方法, 其中所述一氧化碳的产量不多于约 0.5mmol 一氧化碳/g 催化剂。

358. 权利要求 355 的方法, 其中所述一氧化碳的产量不多于约 0.3mmol 一氧化碳/g 催化剂。

359. 一种 N-(膦酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法, 所述方法包括在氧气存在下使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐与氧化催化剂接触, 其中所述催化剂包含炭载体, 所述炭载体有: (a) 在所述炭载体表面的贵金属和促进剂; 和 (b) 从表面向内测量厚度约 50 埃且包含氧和碳的表面层, 所述催化剂的特征在于: 所述催化剂在氢气氛中在约 500°C 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前, 通过 X-射线光电子能谱法测量, 所述表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

360. 权利要求 359 的方法, 其中所述方法在连续的反应器系统中进行。

361. 权利要求 359 的方法, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

362. 权利要求 359 的方法, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 40: 1。

363. 权利要求 359 的方法, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 50: 1。

364. 权利要求 359 的方法, 其中所述碳原子与氧原子之比为至少约 60: 1。

365. 权利要求 359 的方法，其中所述催化剂的特征在于：所述催化剂在氢气气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，所述表面氧原子与贵金属原子之比低于约 8: 1。

366. 权利要求 365 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 7: 1。

367. 权利要求 365 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 6: 1。

368. 权利要求 365 的方法，其中所述氧原子与贵金属原子之比低于约 5: 1。

369. 权利要求 359 的方法，其中所述催化剂至少 0.05% (重) 由至少一种促进剂构成。

370. 权利要求 359 的方法，其中所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。

371. 权利要求 359 的方法，其中所述促进剂包括选自锡、铋、铅、镉、镁、锰、镍、铝、钴、钛、铈、硒、铁、铼、铈、铈、铈和铈的金属。

372. 权利要求 359 的方法，其中所述促进剂包括锡。

373. 权利要求 359 的方法，其中所述促进剂包括铁。

374. 权利要求 359 的方法，其中所述促进剂包括钛。

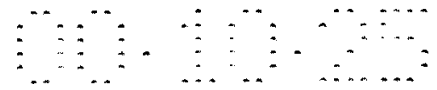
375. 权利要求 359 的方法，其中至少两种促进剂位于所述炭载体表面。

376. 权利要求 375 的方法，其中所述促进剂包括铁和锡。

377. 权利要求 359 的方法，其中在所述表面的贵金属原子与所述促进剂合金化。

378. 权利要求 359 的方法，其中在所述表面的大多数贵金属原子与所述促进剂合金化。

379. 权利要求 359 的方法，其中在所述表面的基本上所有贵金属原子都与所述促进剂合金化。



说明书

深度还原的氧化催化剂 及其用于催化液相氧化反应的用途

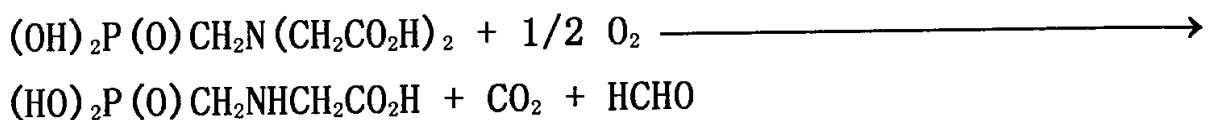
发明背景

本发明一般地涉及一种改进的氧化催化剂及其用于催化液相氧化反应的用途，特别是在酸性氧化环境中和在溶解贵金属的反应物、中间产物、产物、或溶剂存在下用于催化液相氧化反应的用途。在优选实施方案中，本发明涉及一种改善的氧化催化剂及用所述催化剂使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐转化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的方法。

US3 799 758 (Franz) 中描述了 N-(磷酰甲基)甘氨酸 (在农业化学工业中称为“草甘磷”)。N-(磷酰甲基)甘氨酸及其盐方便地在含水制剂中作为后显除草剂。它是非常有效且有商业价值的广谱除草剂，适用于杀死或控制各种植物的生长，包括发芽种子、显露籽苗、成熟的木本和草本植物、和水生植物。

本领域中已知许多 N-(磷酰甲基)甘氨酸的制备方法。Franz (US3 950 402) 教导可通过在包括沉积于活性炭载体表面的贵金属的催化剂存在下用氧气使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸 (有时称为“PMIDA”) 液相氧化裂解制备 N-(磷酰甲基)甘氨酸：

活性炭上的贵金属催化剂

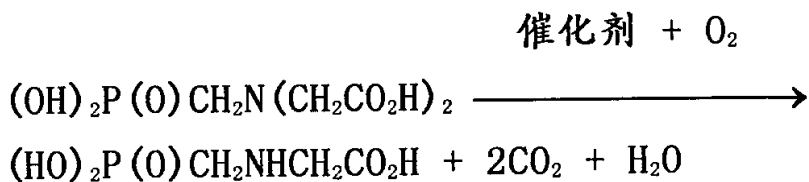


也可能生成其它副产物，如甲酸，通过甲醛副产物的氧化生成；和氨基磷酸 (“AMPA”)，通过 N-(磷酰甲基)甘氨酸的氧化生成。虽然 Franz 方法生产 N-(磷酰甲基)甘氨酸的产率和纯度可以接受，但由于在氧化反应条件下，一些贵金属被氧化成更易溶的形式而且

PMIDA 和 N-(膦酰甲基) 甘氨酸都作为配体使所述贵金属溶解, 导致昂贵的贵金属进入反应溶液 (即 “ 沥滤 ”) 的损失很大。

在 US3 969 398 中, Hershman 教导可在不存在贵金属的情况下仅用活性炭实现 PMIDA 的氧化裂解生成 N-(膦酰甲基) 甘氨酸。在 US4 624 937 中, Chou 还教导可通过在 Hershman 教导的炭催化剂用于氧化反应之前从所述炭催化剂表面除去氧化物提高其活性。还参见 US4 696 772, 它提供了关于通过从炭催化剂表面除去氧化物提高炭催化剂活性的论述。虽然这些方法显然不遭受贵金属沥滤, 但它们用于实现 N-膦酰甲基亚氨基二乙酸的氧化裂解时趋于产生较高浓度的甲醛副产物。此甲醛副产物是不希望的, 因为它与 N-(膦酰甲基) 甘氨酸反应产生不想要的副产物 (主要是 N-甲基-N-(膦酰甲基) 甘氨酸, 有时称为 “ NMG ”), 使 N-(膦酰甲基) 甘氨酸的产率降低。此外, 甲醛副产物本身也是不希望的, 因为它具有潜在的毒性。参见 US5 606 107 (Smith) 。

因此, 已建议在单一反应器中与 PMIDA 氧化成 N-(膦酰甲基) 甘氨酸同时使甲醛氧化成二氧化碳和水, 而给出以下反应:



按以上教导, 该方法需要存在炭 (主要实现使 PMIDA 氧化生成 N-(膦酰甲基) 甘氨酸和甲醛) 和贵金属 (主要实现使甲醛氧化生成二氧化碳和水)。但以前试图开发一种用于此氧化过程的稳定催化剂的尝试尚不完全令人满意。

如 Franz, Ramon 等 (US5 178 228) 教导使用沉积于炭载体表面的贵金属。为减少沥滤的问题 (Ramon 等报道每次循环中贵金属损失高达 30%), Ramon 等教导在氧化反应结束后在加压下用氮气冲洗反应混合物使贵金属再沉积于炭载体表面。根据 Ramon 等, 氮气冲洗使贵金属损失降至低于 1%。用此方法所导致的贵金属损失仍不能接受。

此外，使贵金属再沉积可能导致贵金属表面积受损，从而使催化剂活性下降。

用不同的途径，Felthouse (US4 582 650) 教导使用两种催化剂：(i) 使 PMIDA 氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸的活性炭，和(ii) 同时使甲醛氧化成二氧化碳和水的助催化剂。所述助催化剂由有位于其孔内的贵金属的硅铝酸盐载体构成。该孔的尺寸拒绝接纳 N-(膦酰甲基)甘氨酸，从而防止 N-(膦酰甲基)甘氨酸使助催化剂的贵金属中毒。根据 Felthouse, 这两种催化剂一起使用可同时使 PMIDA 氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸和使甲醛氧化成二氧化碳和水。但此方法有以下几个缺点：(1) 难以从硅铝酸盐载体中回收昂贵的贵金属再利用；(2) 难以设计这两种催化剂使它们之间的速率匹配；和(3) 没有贵金属沉积于其表面之上的炭载体趋于以每次循环超过 10% 的速率失活。

因此，需要一种改进的多反应催化剂和反应方法，在表现出耐贵金属沥滤性的同时使 PMIDA 氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸，并提高甲醛氧化成二氧化碳和水（即甲醛活性提高）。

发明概述

本发明提供一种用于催化液相氧化反应的改进催化剂，特别是在酸性氧化环境中和在溶解贵金属的溶剂、反应物、中间产物、或产物存在下；使用这种催化剂的液相氧化方法，其中所述催化剂表现出改善的耐贵金属沥滤性，特别是在酸性氧化环境中和在溶解贵金属的溶剂、反应物、中间产物、或产物存在下；以及用这种催化剂使 PMIDA 或其盐氧化形成 N-(膦酰甲基)甘氨酸的液相氧化方法，其中甲醛副产物氧化成二氧化碳和水得到提高。

因此，简言之，本发明涉及一种新的氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体。在一实施方案中，该催化剂的特征在于：所述催化剂的干试样在氨气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，产生不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载

体，所述炭载体表面还有一种促进剂。该催化剂的特征在于：所述催化剂的干试样在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后暴露于氧化剂中之前，在氢气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，产生不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体，所述载体表面还有碳和氧。通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体，所述载体表面还有促进剂、碳、和氧。该催化剂的特征在于：所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体，所述载体还有从所述表面向内测量厚度约 50 埃的表面层。该表面层包含氧和碳，表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体，所述载体表面还有一种促进剂。此外，所述载体还有从表面向内测量厚度约 50 埃且包含氧和碳的表面层。在此实施方案中，该催化剂的特征在于：所述催化剂在氢气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体，所述催化剂是通过包括以下步骤的方法制备：使贵金属沉积于所述表面，然后在高于约 500℃ 的温度下加热所述表面。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体，所述催化剂是通过包括以下步骤的方法制备：使贵金属沉积于所述表面，然后在至少约 400℃ 的温度下加热所述表面。在此实施方案

中，在所述贵金属沉积之前，所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂，包含表面有贵金属的炭载体，所述催化剂是通过包括以下步骤的方法制备：使贵金属沉积于所述表面，然后使所述表面处于还原环境中。在此实施方案中，在所述贵金属沉积之前，所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

本发明还涉及一种氧化催化剂的制备方法。在本发明一实施方案中，该方法包括：使贵金属沉积于炭载体的表面，然后在高于约 500 °C 的温度下加热所述表面。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂的制备方法，所述催化剂是由一种炭载体制备，所述炭载体的表面有碳和氧。所述方法包括：使贵金属沉积于所述炭载体表面，然后在至少约 400 °C 的温度下加热所述表面。在此实施方案中，在所述贵金属沉积之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述炭载体表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂的制备方法，所述催化剂是由一种炭载体制备，所述炭载体的表面有碳和氧。所述方法包括：使贵金属沉积于所述炭载体表面，然后使所述表面处于还原环境中。在此实施方案中，在所述贵金属沉积之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述炭载体表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂的制备方法，所述催化剂是由一种炭载体制备，所述炭载体的表面有碳和氧。所述方法包括：使贵金属沉积于所述炭载体表面，然后使所述表面处于还原环境中使所述表面还原，以致通过 X-射线光电子能谱法测量所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

另一实施方案中，涉及一种氧化催化剂的制备方法，所述方法包括：使贵金属沉积于所述炭载体表面，然后使所述表面处于还原环境中使所述表面还原，以致所述催化剂的干试样在氨气氛中以约 10 °C

/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，从所述催化剂上解吸出不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 催化剂。

本发明还涉及一种在混合物（典型地为溶液或浆液，最典型地为溶液）中氧化试剂的方法，其中所述混合物具有使贵金属溶解的能力。该方法包括使所述混合物在氧气存在下与氧化催化剂接触。一实施方案中，所述催化剂包含表面有贵金属的炭载体。该催化剂的特征在于：所述催化剂的干试样在氦气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，产生不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。

另一实施方案中，涉及一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述催化剂包含表面有贵金属和促进剂的炭载体。此外，该催化剂的特征在于：所述催化剂的干试样在氦气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氦气氛中加热后暴露于氧化剂中之前，在氦气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，产生不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。

另一实施方案中，涉及一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述催化剂包含表面有贵金属、碳和氧的炭载体。通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述催化剂包含表面有贵金属、促进剂、碳、和氧的炭载体。该催化剂的特征在于：所述催化剂在氦气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氦气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述催化剂包含表面有贵金属的炭载体。此外，所述载体还有从所述表面向内测量厚度约 50 埃且包含氧和碳的表面层。通过 X-射线光电子能谱法测量，表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的

方法，所述催化剂包含炭载体，所述炭载体有：(a) 在所述炭载体表面的贵金属和促进剂；和(b) 从表面向内测量厚度约 50 埃且包含氧和碳的表面层。该催化剂的特征在于：所述催化剂在氢气气氛中在约 500℃ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气气氛中加热后所述催化剂暴露于氧化剂中之前，通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述催化剂是通过包括以下步骤的方法制备：使贵金属沉积于所述表面，然后在至少约 400℃ 的温度下加热所述表面。

另一实施方案中，涉及一种在可溶解贵金属的混合物中氧化试剂的方法，所述催化剂是通过包括以下步骤的方法制备：使贵金属沉积于所述表面，然后使所述表面处于还原环境中。在此实施方案中，在所述贵金属沉积之前，所述炭载体表面有这样量的碳和氧以致通过 X-射线光电子能谱法测量表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

本发明还涉及一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法。该方法包括使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐在氧气存在下与氧化催化剂接触。一实施方案中，所述催化剂包含表面有贵金属的炭载体。该催化剂的特征在于：所述催化剂的干试样在氮气气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时，产生不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。

另一实施方案中，涉及一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法，所述催化剂包含表面有贵金属、碳和氧的炭载体。通过 X-射线光电子能谱法测量，所述表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法，所述催化剂包含表面有贵金属的炭载体。所述炭载体还包含从所述表面向内测量厚度约 50 埃且包含氧和碳的表面层。通过 X-射线光电子能谱法测量，表面层中碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

另一实施方案中，涉及一种 N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的制备方法，所述催化剂是通过包括以下步骤的方法制备：使贵金属沉积于炭

降的含氧官能团以一氧化碳形式从炭载体中解吸。因此，测量高温下新催化剂（即尚未用于液相氧化反应的催化剂）的CO解吸量是可用于分析催化剂表面预测贵金属保留量和催化剂活性保持情况的方法之一。测量CO解吸的方法之一是用在线质谱仪的热解重量分析法（“TGA-MS”）。优选地，所述催化剂的干燥新试样在氦气氛中经受以约10℃/min的速率从约20℃加热至约900℃然后在约900℃保持约30分钟的温度时，从催化剂中解吸出不多于约1.2mmol一氧化碳/g催化剂。更优选地，在那些条件下解吸出不多于约0.7mmol一氧化碳/g新催化剂，甚至更优选解吸出不多于约0.5mmol一氧化碳/g新催化剂，最优选解吸出不多于约0.3mmol一氧化碳/g新催化剂。当催化剂的水分含量低于约1%（重）时，认为催化剂是“干”的。典型地，可将催化剂放入N₂吹扫的约20英寸汞柱的真空和约120℃的温度中约16小时。

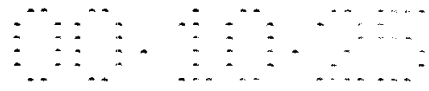
测量新催化剂载体表面的氧原子数是可用于分析催化剂预测贵金属保留量和催化活性保持情况的另一方法。例如，利用X-射线光电子能谱法，分析厚度约50埃的载体表面层。现有的可用于X-射线光电子能谱法的装置典型地精度在±20%内。典型地，通过现有的可用于X-射线光电子能谱法的装置测量，表面碳原子与氧原子之比为至少约20:1（碳原子:氧原子）是适用的。但优选地，该比例为至少约30:1、更优选至少约40:1、甚至更优选至少约50:1、最优选至少约60:1。此外，表面氧原子与金属原子之比（也通过现有的可用于X-射线光电子能谱法的装置测量）优选低于约8:1（氧原子:金属原子）。更优选地，该比例低于7:1、甚至更优选低于约6:1、最优选低于约5:1。

一般地，用于本发明的炭载体为本领域所公知。优选活性的非石墨化的炭载体。这些载体的特征在于：对气体、蒸汽、和胶态固体的吸附容量高，且比表面积较高。所述载体可以通过本领域已知手段例如通过木材、泥煤、褐煤、煤、坚果壳、骨头、植物、或其它非天然或合成的含碳物质的干馏生产的碳、炭、或木炭，但优选被“活化”

趋于被氧化成 Sn(II)O , Sn(II)O 趋于被氧化成 Sn(IV)O_2 。此氧化可能发生, 例如, 如果催化剂暴露于空气中多于约 1 小时。虽然尚未观察到此促进剂氧化对贵金属沥滤、贵金属烧结、催化剂活性或催化剂稳定性有明显的不良影响, 但它使分析炭载体表面有害的含氧官能团的浓度变得困难。例如, 如前面所述, 可通过测量 (例如用 TGA-MS) 所述催化剂在惰性气氛中高温下解吸的 CO 量确定有害的含氧官能团 (即使贵金属的耐沥滤性和耐烧结性下降并使催化剂活性降低的含氧官能团) 的浓度。但目前相信当表面存在氧化的促进剂时, 来自所述氧化促进剂的氧原子趋于与所述载体的碳原子在惰性气氛中高温下反应产生 CO , 从而造成载体表面有害的含氧官能团比实际存在的更多的错觉。这种氧化促进剂的氧原子还可能干扰由催化剂表面氧原子的单一测量 (例如通过 X-射线光电子能谱法) 获得贵金属沥滤、贵金属烧结、和催化剂活性的可靠预测。

因此, 所述催化剂包含至少一种已暴露于氧化剂中而被氧化的促进剂时 (例如当催化剂已暴露于空气中多于约 1 小时时), 优选在试图测量炭载体表面有害的含氧官能团的量之前先使所述促进剂基本上被还原 (从而从催化剂表面除去所述氧化促进剂的氧原子)。优选通过在主要由 H_2 构成的气氛中将催化剂加热至约 500°C 约 1 小时实现此还原。优选地, (a) 在此还原之前, 和 (b) 在所述表面在所述还原后暴露于氧化剂中之前, 进行所述表面有害的含氧官能团的测量。最优选地, 在所述还原之前立即进行测量。

炭载体表面金属粒子的优选浓度取决于例如金属粒子的尺寸、炭载体的比表面积、和催化剂上贵金属的浓度。目前相信一般而言金属粒子的优选浓度为约 3 至约 1 500 粒/ μm^2 (即金属粒子数/ μm^2 炭载体表面), 特别地, (a) 至少约 80% (数值密度) 金属粒子最大尺寸为约 1.5 至约 7nm, (b) 所述炭载体的比表面积为约 750 至约 2100 m^2/g (即 m^2 炭载体表面/ g 炭载体), 和 (c) 所述炭载体表面贵金属的浓度为约 1 至约 10% (重) ($[\text{贵金属的质量} \div \text{催化剂的总质量}] \times 100\%$)。在更优选的实施方案中, 要求金属粒子浓度和贵金属浓度的范围更窄。



一实施方案中，金属粒子的浓度为约 15 至约 800 粒/ μm^2 ，所述炭载体表面贵金属的浓度为约 2 至约 10%（重）。在甚至更优选的实施方案中，金属粒子的浓度为约 15 至约 600 粒/ μm^2 ，所述炭载体表面贵金属的浓度为约 2 至约 7.5%（重）。在最优选的实施方案中，所述金属粒子的浓度为约 15 至约 400 粒/ μm^2 ，所述炭载体表面贵金属的浓度为约 5%（重）。所述炭载体表面金属粒子的浓度可用本领域已知方法测量。

B. 氧化催化剂的制备方法

1. 炭载体的脱氧合作用

在使所述贵金属沉积在炭载体表面上之前，优选使所述炭载体表面脱氧合。优选地，利用高温脱氧合处理使所述表面脱氧合。此处理可为一步或多步法，无论如何都导致所述炭载体表面的含氧官能团全部化学还原。

在两步高温脱氧合处理中，优选先用气态或液相氧化剂处理所述炭载体使较低氧化态的含氧官能团（例如酮、醛和醇）转化成在高温下更易从催化剂表面裂解的较高氧化态的官能团（例如羧酸）。代表性的液相氧化剂包括硝酸、 H_2O_2 、铬酸和次氯酸盐，优选每 100 克水溶液含约 10 至约 80 克 HNO_3 的浓硝酸。代表性的气态氧化剂包括分子氧、臭氧、二氧化氮、和硝酸蒸汽。硝酸蒸汽是优选的氧化剂。使用液态氧化剂时，约 60 至约 90 $^\circ\text{C}$ 的温度是适合的，但使用气态氧化剂时，通常利于使用约 50 至约 500 $^\circ\text{C}$ 甚至更高的温度。用氧化剂处理所述炭的时间可在约 5 分钟至约 10 小时的宽范围内改变。优选地，所述反应时间为约 30 分钟至约 6 小时。试验结果显示：为实现所要求的碳材料的氧化，在所述第一处理步骤中碳载荷、温度、氧化剂浓度等没有狭窄的界限，可在宽范围内根据方便决定。从经济方面考虑，优选可能的最高碳载荷。

在第二步骤中，在氮气、氩气、氦气或其它非氧化的环境（即基本上无氧的环境）中，在优选约 500 至约 1500 $^\circ\text{C}$ 、更优选约 600 至约 1200 $^\circ\text{C}$ 范围内的温度下，使所述氧化的炭载体热解从所述炭载体表面驱除所述含氧官能团。在高于 500 $^\circ\text{C}$ 的温度下，可使用包含少量辅助

所述热解的氨气（或在热解期间将产生 NH_3 的任何其它化学物）、水蒸汽、或二氧化碳的环境。但当所述炭载体的温度被冷却至低于 500°C 的温度时，存在含氧气体如水蒸汽或二氧化碳可能导致重新形成表面氧化物，因而优选避免之。因此，优选在非氧化的气氛（例如氮气、氢气或氦气）进行热解。一实施方案中，所述非氧化气氛包括氨气，与在其它气氛中热解相比它趋于在更短时间内产生活性更高的催化剂。可用例如旋转炉、流化床反应器或普通炉进行所述热解。

一般使所述炭载体热解约 5 分钟至约 60 小时、优选约 10 分钟至约 6 小时。优选较短的时间，因为碳长时间处于升温下趋于降低催化剂的活性。不受任何理论的限制，目前相信在热解温度下长时间加热有利于形成石墨，因其表面积小，是不优选的炭载体形式。如前面所述，用包含氨气的气氛典型地可在更短的时间内产生活性更高的催化剂。

在本发明优选实施方案中，一步完成高温脱氧合作用。此一步处理可由只进行上述两步高温脱氧合处理的热解步骤构成。然而，更优选所述一步处理由在使包含 N_2 、 NH_3 （或在热解期间将产生 NH_3 的任何其它化学物）和水蒸汽的气流通过所述碳的同时如上所述使所述炭载体热解构成。尽管它不是本发明的关键特征，但优选所述气流的流速足够快以使新鲜的气体反应物和炭表面之间适当接触，又足够慢以防止碳重量过度损失和原料浪费。可用不反应的气体作为稀释剂以防止严重的碳重量损失。

2. 贵金属的沉积

用于使贵金属沉积于炭载体表面的方法一般为本领域已知，包括液相法如反应沉积技术（例如通过贵金属化合物的还原沉积，和通过贵金属化合物的水解沉积）、离子交换技术、过量溶液浸渍、和初始润湿浸渍；气相法如物理沉积和化学沉积；沉淀；电化学沉积；和无电沉积。参见 Cameron, D. S., Cooper, S. J., Dodgson, I. L., Harrison, B., and Jenkins, J. W. “炭作为贵金属催化剂的载体”，*Catalysis Today*, 7, 113-137 (1990)。炭载体表面包含贵金属的催化剂也可商购，例如 Aldrich Catalog No. 20, 593-1, 5%铂在活性炭上 (Aldrich

化剂。有许多本领域已知的制备技术可用于在载体表面形成多金属合金。例如参见 V. Ponc & G.C. Bond, 金属和合金的催化, “表面科学和催化研究”, Vol. 95 (B. Delmon. & J.T. Yates, advisory eds., Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands)。

所述更优选的实施方案之一, 用反应沉积形成包含与促进剂合金化的贵金属的金属粒子。反应沉积可包括例如还原沉积, 其中使炭载体表面与溶液接触, 所述溶液包含: (a) 还原剂; 和 (b) (i) 含有所述贵金属的化合物和含有所述促进剂的化合物, 或 (ii) 含有所述贵金属和所述促进剂的化合物。可使用宽范围的还原剂, 如氢硼化钠、甲醛、甲酸、甲酸钠、盐酸胍、羟胺、和次磷酸。含有贵金属和/或促进剂的化合物包括例如:

1. 卤化物。包括例如 H_2PtCl_6 、 K_2PtCl_4 、 $\text{Pt}_2\text{Br}_6^{2-}$ 、 K_2PdCl_4 、 AuCl_4^{1-} 、 RuCl_3 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2RuCl_6 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{SnCl}_3)^{1-}$ 、 SnCl_4 、 ReCl_6 、 FeCl_2 、和 TiCl_4 。
2. 氧化物和氯氧化物。包括例如 RuO_4^{2-} 和 M_2SnO_4 。
3. 硝酸盐化合物。包括例如 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。
4. 胺配合物。包括例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ 、 $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ 、和 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。
5. 膦配合物。包括例如 $\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}_2$ ； $\text{IrClCO}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ； $\text{PtClH}(\text{PR}_3)_2$ ，其中每个 R 独立地为烃基如甲基、乙基、丙基、苯基等。
6. 有机金属配合物。包括例如 $\text{Pt}_2(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}_4$ ； $\text{Pd}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$ ； $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ； $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ； $\text{K}[\text{Sn}(\text{HCOO})_3]$ ； $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ； $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ； $\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}$ ； $\text{Sn}_3(\text{CH}_3)_4$ ；和 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ，其中每个 R 独立地为烃基如甲基、乙基、丙基、苯基等。
7. 贵金属/促进剂配合物。包括例如 $\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_3$ 和 $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ 。

在特别优选的实施方案中, 用水解反应沉积与促进剂合金化的贵金属。在此情况下, 形成含有所述贵金属和促进剂的配体, 然后水解而

可用保护剂（例如碳水化合物、聚合物、亲油性季氮盐）有效地控制金属合金粒的生长。因而，此技术通常适用于形成窄分布的合金粒度。

应认识到上述用于形成合金的技术只是举例说明，而非穷举。根据本说明书的教导和本领域的一般知识，本领域技术人员可确定本领域已知的许多合金制备技术中哪种适用于特殊用途。

无论用于形成合金的技术如何，在金属已沉积在炭载体表面之后，通常优先选用例如低于一大气压的非氧化的环境（优选 N_2 、稀有气体或两者）干燥所述载体。在所述载体表面随后要通过加热所述表面还原的情况下，特别优选使用干燥步骤，所述加热要在非氧化的环境中进行时，甚至更优选使用干燥步骤。优选地，使所述载体干燥至载体的含湿量降至低于约 5%（重）。

应认识到在贵金属和促进剂沉积后使所述炭载体表面还原典型地使贵金属与促进剂合金化的程度提高。此还原通常还趋于提高落入所述优选尺寸范围内的粒子数。

4. 炭载体表面的还原

所述炭载体已被所述贵金属（和促进剂，如果使用的话）浸渍后，优选使所述催化剂表面还原。适合地，可通过例如在至少约 $400^\circ C$ 的温度下加热所述表面使催化剂表面还原。特别优选在非氧化的环境（例如氮气、氩气或氦气）中进行此加热。还更优选所述温度高于约 $500^\circ C$ 。还更优选所述温度为约 550 至约 $1200^\circ C$ ，最优选约 550 至约 $900^\circ C$ 。温度低于 $400^\circ C$ 有从炭载体表面除去含氧官能团的效果不满意的倾向。另一方面，温度高于 $1200^\circ C$ 趋于降低催化剂活性。如果所述炭载体表面在贵金属沉积于所述表面上之前碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1，则优选仅使用约 400 至约 $500^\circ C$ 的温度。

在特别优选的实施方案中，通过包括使表面处理还原环境中的方法使催化剂表面还原。例如，在所述加热之前，可用液相还原剂如甲醛或甲酸预处理催化剂试样。甚至更优选在气相还原剂存在下进行所述加热（在气相还原剂存在下加热催化剂的方法有时称为“高温气相还原”）。在所述加热期间可使用各种气相还原剂，包括但不限于 H_2 、

氮气、和一氧化碳。氢气是最优选的，因为氢的分子尺寸小能更好地渗透至炭载体的最深孔中。优选地，所述气体的剩余部分主要由非氧化气体如氮气、氩气或氦气构成。所述气体可包含任何限定浓度的 H_2 ，但低于 1.0% 的 H_2 浓度是不利的，因为它们使所述载体表面还原所需时间太长。优选地，所述气体包含约 5 至约 50% (体积) H_2 ，最优选约 5 至约 25% (体积) H_2 。

催化剂表面被加热的优选时间量取决于还原剂至催化剂表面的传质。当所述还原剂为包含约 10 至约 20% (体积) H_2 的非氧化气体时，优选在约 550 至约 900°C 下以约 1 至约 5 000 hr^{-1} 的空速将所述表面加热约 15 分钟至约 24 小时。更优选地，所述空速为约 10 至约 2 500 hr^{-1} ，甚至更优选约 50 至约 750 hr^{-1} 。在最优选的实施方案中，所述热处理在上述优选温度和空速下进行约 1 至约 10 小时。以低于 1 hr^{-1} 的空速加热所述表面是不利的，因为不能充分地破坏所述炭载体表面的含氧官能团。另一方面，以高于 5000 hr^{-1} 的空速加热所述表面是不经济的。

根据本发明，已发现为获得适当的贵金属分散和保持力，所述炭载体表面预先存在的含氧官能团不必要，或者甚至不希望。不受任何特殊理论限制，据信此加热步骤通过除去炭载体表面的含氧官能团（包括使所述贵金属沉积在表面上而生成的那些）增强所述催化剂上铂-碳间相互作用。据信这些含氧官能团对于所述贵金属而言是不稳定的固着位，因为它们趋于干扰所述贵金属和炭载体之间潜在地更强的 π 相互作用。单独加热将分解从而除去所述炭载体表面的许多含氧官能团。然而，在还原剂（例如 H_2 ）存在下加热所述表面，能去除更多的含氧官能团。

如果在贵金属沉积于载体表面上之前所述炭载体表面碳原子与氧原子之比低于约 20: 1，则优选在高于 500°C 的温度下用上述高温气相还原处理使表面还原，但除高温气相还原之外可任选地用其它还原环境处理所述表面。另一方面，如果在贵金属沉积于载体表面上之前所述炭载体表面有至少约 20: 1 的碳原子与氧原子之比，则可用各种可

成甘氨酸)；和各种酸(例如甲酸或乙酸)氧化成二氧化碳和水。

上述催化剂特别适用于在低于7的pH水平下、特别是在低于3的pH水平下的液相氧化反应。在溶解贵金属的溶剂、反应物、中间产物、或产物存在下也特别适用。此类反应之一是在pH水平在约1至约2范围内的环境中使PMIDA或其盐氧化成N-(磷酰甲基)甘氨酸。以下描述将详细地公开上述催化剂用于使PMIDA或其盐氧化裂解成N-(磷酰甲基)甘氨酸或其盐的应用。但应认识到以下所公开的原理也适用于其它液相氧化反应，特别是在低于7的pH水平下的那些和涉及溶解贵金属的溶剂、反应物、中间产物、或产物的那些。

为开始所述PMIDA的氧化反应，优选在氧气存在下将所述PMIDA试剂(即PMIDA或其盐)、催化剂、和溶剂装入反应器中。所述溶剂最优选为水，但其它溶剂(例如冰醋酸)也适用。

所述反应可在各种各样的间歇、半间歇、和连续反应器系统中进行。反应器的构型不限。适合的常规反应器构型包括例如搅拌罐式反应器、固定床反应器、滴流床反应器、流化床反应器、鼓泡流反应器、活塞流反应器、和并流反应器。

在连续反应器系统中进行时，在反应区的停留时间可根据所用具体催化剂和条件在宽范围内改变。典型地，停留时间可在约3至约120分钟的范围内改变。优选地，停留时间为约5至约90分钟，更优选约5至约60分钟。在间歇反应器中进行时，反应时间典型地在约15至约120分钟的范围内改变。优选地，反应时间为约20至约90分钟，更优选约30至约60分钟。

广义上，所述氧化反应可根据本发明在宽范围的温度和从低于一大气压至超一大气压范围内的压力下进行。采用温和的条件(例如室温和大气压)显然是有利的，原因在于可使用较便宜的设备。然而，在较高温度和超计大气压下操作，在设备成本增加的同时，也趋于改善液相和气相间的相转移，提高PMIDA氧化反应速率。

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

下，原料趋于开始缓慢地分解。

所述 PMIDA 氧化期间所用压力一般取决于所用温度。优选地，所述压力足以防止反应混合物沸腾。如果用含氧气体作为所述氧源，则压力还优选足够使氧以足够的速率溶于反应混合物中，以致不因氧供应不足而限制所述 PMIDA 氧化。所述压力优选至少等于大气压。更优选所述压力为约 30 至约 500psig，最优选为约 30 至约 130psig。

催化剂浓度优选为约 0.1 至约 10%（重）（ $[\text{催化剂的质量} \div \text{总反应质量}] \times 100\%$ ）。更优选地，所述催化剂浓度优选为约 0.2 至约 5%（重），最优选为约 0.3 至约 1.5%（重）。浓度大于约 10%（重）则难以过滤。另一方面，浓度低于约 0.1%（重）趋于产生不能接受的低反应速率。

进料物流中 PMIDA 试剂的浓度不限。优选使用 PMIDA 试剂的饱和水溶液，但为易于操作，也可在进料流中更低或更高的 PMIDA 试剂浓度下操作。如果催化剂以细分散形式存在于反应混合物中，则优选使用这样的反应物浓度以致所有反应物和 N-（磷酰甲基）甘氨酸产品都保留在溶液中，从而可通过例如过滤回收催化剂用于再利用。另一方面，较高的浓度趋于提高反应器的生产量。或者，如果催化剂以反应介质和氧源通过之的固定相的形式存在，则可使用较高的反应物浓度使一部分 N-（磷酰甲基）甘氨酸沉淀。

应认识到，相对于许多常用的工业方法，本发明在使副产物的生成最少的同时允许使用更高的温度和 PMIDA 试剂浓度制备 N-（磷酰甲基）甘氨酸。在使用只有炭的催化剂的常用工业方法中，通过 N-（磷酰甲基）甘氨酸与甲醛副产物反应使 NMG 副产物的生成最少是有经济利益的。用这些方法和催化剂，典型地采用约 60 至 90℃ 的温度和低于约 9.0%（重）的 PMIDA 试剂浓度（ $[\text{PMIDA 试剂的质量} \div \text{总反应质量}] \times 100\%$ ）获得效能成本合算的产率和使废物的产生最少。在这些温度下，最大的 N-（磷酰甲基）甘氨酸溶解度典型地低于 6.5%。然而，用本发明的氧化催化剂和反应方法，已使催化剂的贵金属损失和催化剂的减活化作用最小，更有效地使甲醛氧化，从而允许反应温度高达

180℃或更高并允许使用 PMIDA 试剂溶液和 PMIDA 试剂的浆液。使用较高的温度和反应器浓度可使反应器的生产量增加、离析所述固体 N-(磷酰甲基)甘氨酸之前必须除去的水量降低、和生产 N-(磷酰甲基)甘氨酸的成本降低。因此，本发明提供了优于许多常用工业方法的经济效益。

通常，可采用最高约 50% (重) 的 PMIDA 试剂浓度 ($[\text{PMIDA 试剂的质量} \div \text{总反应质量}] \times 100\%$)，特别是在约 20 至约 180℃ 的反应温度下。优选地，采用最高约 25% (重) 的 PMIDA 试剂浓度 (特别是在约 60 至约 150℃ 的反应温度下)。更优选地，采用约 12 至约 18% (重) 的 PMIDA 试剂浓度 (特别是在约 100 至约 130℃ 的反应温度下)。可采用低于 12% (重) 的 PMIDA 试剂浓度，但其利用不经济，因为在每个反应器循环中产生较少的 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品，必须除去更多的水，而且生产单位 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品所用能量更多。较低的温度 (即低于 100℃ 的温度) 通常较不利，因为在这样的温度下 PMIDA 试剂和 N-(磷酰甲基)甘氨酸的溶解度都下降。

用于所述 PMIDA 氧化反应的氧源可以是任何含氧气体或包含溶解氧的液体。优选地，所述氧源为含氧气体。本文中“含氧气体”为任何包含分子氧的气态混合物，任选地可包含一或多种在所述反应条件下不与氧或与反应物或产物反应的稀释剂。这种气体的例子为空气、纯分子氧、或被氮气、氩气、氦气、或其它非氧化气体稀释的分子氧。从经济角度出发，所述氧源最优选为空气或纯分子氧。

可以使所述反应混合物中溶解氧的浓度保持在要求的水平的方式通过任何常规手段将氧引入反应介质。如果使用含氧气体，则优选以使气体与反应溶液接触最大的方式引入反应介质。例如可通过分散器如多孔玻璃料分散气体或通过搅拌、摇动、或本领域技术人员已知的其它方法获得这样的接触。

氧的加料速度优选是这样的以致不因氧的供应限制 PMIDA 氧化反应速率。但如果溶解氧浓度太高，则催化剂表面趋于被有害地氧化，从而趋于导致沥滤更多和甲醛活性下降 (从而导致产生更多的 NMG)。

一般地，优选使用这样的氧加料速度以致至少约 40%的氧被利用。更优选地，所述氧加料速度使至少约 60%的氧被利用。甚至更优选所述氧加料速度使至少约 80%的氧被利用。最优选地，所述速度使至少约 90%的氧被利用。本文所用术语氧利用率等于： $(\text{总的耗氧速度} \div \text{氧加料速度}) \times 100\%$ 。术语“总耗氧速度”意指以下的总和：(i) PMIDA 试剂氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品和甲醛的氧化反应的耗氧速度 (“ R_i ”)，(ii) 甲醛氧化成甲酸的氧化反应的耗氧速度 (“ R_{ii} ”)，和(iii) 甲酸氧化成二氧化碳和水的氧化反应的耗氧速度 (“ R_{iii} ”)。

本发明一实施方案中，如上所述将氧供入反应器中直至大部分 PMIDA 试剂已被氧化，然后使用降低的氧加料速度。优选在约 75%的 PMIDA 试剂已消耗后使用此降低的加料速度。更优选地，在约 80%的 PMIDA 试剂已消耗后使用降低的加料速度。可通过用空气吹扫所述反应器获得降低的加料速度，优选以不大于空气吹扫之前供入所述纯分子氧的体积速度的体积加料速度吹扫空气。优选使所述降低的氧加料速度保持约 2 至约 40 分钟、优选约 5 至约 20 分钟、最优选约 5 至约 15 分钟。以降低的速度供应氧气时，温度优选保持在与空气吹扫之前进行反应时的温度相同或更低的温度下。同样，压力保持在与空气吹扫之前进行反应时的压力相同或更低的压力下。邻近 PMIDA 反应结束时使用降低的氧加料速度趋于使存在于反应溶液中的残余甲醛量降低而不因使所述 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品氧化而产生有害量的 AMPA。

如果使牺牲的还原剂保持或引入反应溶液中，则本发明中可观察到贵金属的损失降低。适合的还原剂包括甲醛、甲酸和乙醛。最优选使用甲酸、甲醛或其混合物。按本发明进行的试验显示：如果向反应溶液中加入少量甲酸、甲醛或其混合物，则所述催化剂在使 PMIDA 试剂氧化之前优先使甲酸或甲醛氧化，因此在 PMIDA 氧化期间使甲酸和甲醛氧化的活性更高。优选加入约 0.01 至约 5.0wt.% ([甲酸、甲醛或其混合物的质量 \div 总反应质量] \times 100%) 牺牲的还原剂，更优选加入约 0.01 至约 3.0wt.% 牺牲的还原剂，最优选加入约 0.01 至约 1.0wt.% 牺牲的还原剂。

用 BET 等式由所观察到的压力变化确定表面积。通过获得近似 $p/p_0=1$ 的相对压力数据，即在发生多层吸附和毛细凝聚作用的情况下，计算孔径大小和孔径分布。应用 Kelvin 等式和 Barrett, Joyner and Halenda (BJH) 开发的方法，可获得孔体积和面积。

实施例 2. 炭载体的高温脱氧合作用

以下实施例中所述高温脱氧合步骤可用于任何炭载体产生脱氧合炭载体。

利用 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 气体的一步高温脱氧合#1

将活性炭载体 (2.5g) 放入 1.9cm I. D. \times 40.6cm 长的石英管中。使该管与喷射 70 至 100ml/min N_2 气流通过 70 $^\circ\text{C}$ 、10% NH_4OH 水溶液所产生的气流相连。然后将该石英管放入预热的 30.5cm 管式炉中，在 930 $^\circ\text{C}$ 下热解 60 分钟，然后在不与任何空气接触的情况下，在干燥的 N_2 气氛下冷却至室温。

利用 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 气体的一步高温脱氧合#2

将活性炭载体 (3.55g) 放入 1.9cm I. D. \times 35.6cm 长的石英管中。使该管与 50ml/min NH_3 气和 89ml/min 水蒸汽的气流相连，然后放入预热的 30.5cm 管式炉中，在 930 $^\circ\text{C}$ 下热解 30 分钟。然后在不与任何空气接触的情况下，使该管在干燥的 N_2 气氛下冷却至室温。

为显示使贵金属分散在载体表面上之前使所述炭载体脱氧合的优点，对比以下两种催化剂的性能：有炭载体的催化剂，在使铂分散于所述炭载体表面上之前用上述处理使所述载体脱氧合；和有购自 Westvaco 的原样 SA-30 炭载体 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA) 的催化剂。用后面实施例 3 中所述技术使铂分散在所述炭载体表面上。然后使催化剂还原。一个试验中用 NaBH_4 使催化剂还原 (参见实施例 12)。第二个试验中通过在 20% H_2 和 80% 氨气中在 640 $^\circ\text{C}$ 下加热 8 小时使催化剂还原。

用实施例 5 中所给出的反应条件，用所述还原的催化剂催化 PMIDA 至 N-(膦酰甲基)甘氨酸 (即“草甘膦”) 的氧化。表 1 中示出结果。使用脱氧合的炭载体导致 CO 解吸值更小、贵金属沥滤更少、甲醛活性

更高、和反应时间更短。

表 1

贵金属分散于其表面上之前使炭载体脱氧合的影响

脱氧合处理	从碳载体解吸的 CO (mmol/g)	还原	溶液中 Pt ($\mu\text{g/g}$ 生产的草甘膦)	CH ₂ O (mg/g 生产的草甘膦)	反应时间 ¹ (min)
一步高温脱氧合#2	0.23	NaBH ₄ 还原 (实施例 12)	8.6	28.5	35.1
SA-30, 原样使用	1.99	同上	54.3	43.1	62.7
一步高温脱氧合#2	0.23	在 20%H ₂ 和 80%Ar 中 640°C 下 8 hr	4.8	15.6	29.8
SA-30, 原样使用	1.99	同上	31	19.7	50.7

1. $\geq 98\%$ PMIDA 已消耗时。

实施例 3. 使铂分散于炭载体表面上

使 20g NUCHAR 活性炭 SA-30 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA) 在 2 L 水中悬浮 2 小时。然后, 经 3 至 4 小时滴加溶解于约 900ml 水中的 2.81g H₂PtCl₆。所述 H₂PtCl₆ 溶液加完后, 将该浆液搅拌 90 多分钟。然后用 NaOH 将该浆液的 pH 再调至 10.5, 搅拌 10 至 14 多小时。将所得浆液过滤, 水洗直至滤液的导电率达到恒定。将湿滤饼在 125°C 真空下干燥 10 至 24 小时。还原时此物料产生 5%铂/炭载体 (载 5%铂的炭载体)。

应认识到上述步骤也可用于使铂沉积在其它炭载体表面上。

实施例 4. 炭载体的高温加氢还原

使约 5.8g 由 5%铂/NUCHAR SA-30 炭载体 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, VA) 构成的干燥的未还原催化剂在氢气中 135°C 下脱水 1 小时, 然后就地在有 20%H₂ 的氢气中 640°C 下还原 11

小时。在 20%H₂ 的氢气下冷却至室温后，该催化剂预备使用。

应认识到上述步骤也可用于加热其它炭载体。

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

将由 5%铂/活性炭载体构成的 Aldrich 催化剂 (编号 20, 593-1, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) 在 20%H₂ 和 80%氮气存在下在 640℃ 下加热 4-6 小时。随后，用该催化剂催化 PMIDA 至草甘膦的氧化。将其性能与原样使用的所述 Aldrich 催化剂试样的性能对比。

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

表 2 示出结果。所述高温加氢还原的催化剂的沥滤更少、甲醛活性更好、且产生更少的 NMG。而且，使用高温加氢还原的催化剂时，反应时间缩短 30%。

表 2

PMIDA 的氧化

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

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



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

此实施例证明用高温气相还原处理和氨洗改善催化剂性能。

在催化所述 PMIDA 的氧化中比较六种催化剂的性能。这些催化剂是：(a) 由 5%铂/活性炭载体(No. 33, 015-9, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) 构成的催化剂；(b) 氨洗后的所述催化剂（用实施例 10 中所述技术进行氨洗，但将催化剂浆液的 pH 调节并保持在 11.0 而非 9.5）；(c) 在 20% H_2 和 80%氨气中 75℃ 下加热 4-6 小时后的所述催化剂（GPR@75℃）；(d) 在 20% H_2 和 80%氨气中 640℃ 下加热 4-6 小时后的所述催化剂（GPR@640℃）；和(e) 氨洗然后在 20% H_2 和 80%氨气存在下 640℃ 下加热 4-6 小时后的两种催化剂。所述 PMIDA 的氧化反应条件与实施例 5 中相同。

表 3 示出结果。所述未处理的催化剂表现出较高的沥滤和较差的甲醛活性。在 H_2 存在下 640℃ 下高温气相还原导致最大的沥滤降低和甲醛活性提高。在 20% H_2 中 75℃ 下加热所述催化剂沥滤降低的幅度较小，但不使甲醛活性提高。

表 3

PMIDA 的氧化

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

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

Pt 损失%	1	0.92	0.64	0.12	0.12	0.1
--------	---	------	------	------	------	-----

1. “GPR” 意指在 H₂ 中还原。
2. “ND” 意指未检测。

下一试验中，在催化所述 PMIDA 氧化的同时分析五种催化剂。这些催化剂是：(a) 由 5%铂/NUCHAR SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, VA) 构成的催化剂；(b) 用 NaBH₄ 处理后的所述催化剂 (参见实施例 12)；(c) 在 20%H₂ 和 80%氨气中 75℃ 下加热 4-6 小时后的所述催化剂 (GPR@75℃)；(d) 在 20%H₂ 和 80%氨气中 640℃ 下加热 4-6 小时后的所述催化剂 (GPR@640℃)；和 (e) 氨洗 (用与实施例 10 中相同的技术) 然后在 20%H₂ 和 80%氨气中 640℃ 下加热 4-6 小时后的所述催化剂。所述反应条件与实施例 5 中相同。

表 4 示出结果。所述未处理的催化剂表现出较高的铂沥滤和较低的甲醛活性。用 NaBH₄ 处理后所述催化剂也表现出高沥滤和低甲醛活性，GPR@75℃ 也同样。相反，GPR@640℃ 表现出较高的甲醛活性和较低的沥滤。

表 4

PMIDA 的氧化

5%Pt/NUCHAR SA-30 的 PMIDA 氧化结果

催化剂	未还原的	NaBH ₄ 还原的	GPR@ 75℃	GPR@ 640℃	NH ₃ 洗+ GPR@ 640℃
草甘膦 (%)	2.50	5.71	4.92	5.17	5.19
HCO ₂ H (mg/g 生产的草甘膦)	59.56	51.14	57.85	30.85	38.21
CH ₂ O (mg/g 生产的草甘膦)	115.28	43.13	48.52	19.67	20.79
NMG (mg/g 生产的草甘膦)	1.64	2.17	6.41	0.37	1.73
AMPA (ppm)	58.16	193.9	174.0	138.5	156.3
终点 (min.)	62.67	62.67	70.67	50.67	59.33
溶液中的 Pt (μg/g 生产的草甘膦)	84.00	54.29	81.30	30.95	19.27
Pt 损失%	0.84	1.24	1.6	0.64	0.4

实施例 7. 催化剂表面 C/O 和 O/Pt 之比的影响

用 PHI Quantum 2000 ESCA Microprobe Spectrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN) 分析各种新鲜的催化剂表面碳原子与氧原子之比和氧原子与铂原子之比。在固定带通能(分辨率恒定)下用所述分析仪以延迟模式用所述仪器通过化学分析用电子能谱法(“ESCA”)进行表面分析。此分析需要用软 X-射线(例如 Al K_{α} (1486.6 eV)) 辐射试样, 其能量足以使芯和价电子电离。逐出的电子以等于激发辐射和电子的“结合能”之差(忽略功函的影响)的动能离开试样。由于所述光电子峰中仅测量弹性电子(即未因任何非弹性相互作用而经受能量损失的那些), 而且固体中电子的非弹性平均自由程很短, 所以 ESCA 是对表面敏感的技术。电子的动能用静电分析器测量, 电子数用电子倍增器测定。数据以检测到的电子数对电子结合能的形式示出。用设置为 117 eV 带通能的所述分析仪, 用单色 Al K_{α} X-射线激发光电子获得 ESCA 全谱能谱。X-射线源以 40 瓦的功率操作, 在被辐射试样上由 200 μm 斑点收集数据。这些条件给出高灵敏度但低能量分辨率。横跨 110 eV 至 0 eV 的区域取 1.0 eV 的步距并补加重复扫描以在数据中获得可接受的信号/噪音累积所述能谱。用卖主给仪器配备的标准数据处理和分析方法确定元素的存在及其数量。由光电子峰的相对强度, 获得元素的相对原子浓度 Pt/C/O。对于特定仪器构型用列表响应因子引证 ESCA 分析有 $\pm 20\%$ 的精度。

表 5 示出各种新鲜催化剂表面的 C/O 和 O/Pt 之比, 以及在单周 PMIDA 氧化反应期间各催化剂的沥滤量。

表 5

PMIDA 氧化期间 C/O 和 O/Pt 之比的影响¹

催化剂	贵金属沉积后 还原处理	C/O 之比	O/Pt 之 比	溶液中 Pt ($\mu\text{g/g}$) ²	CH ₂ O (mg/g) ³
5%Pt/脱氧合炭 5	NaBH ₄ 还原	23.7	3	ND ⁴	
同上	Pt(II) ⁶ 640°C/9hr/10%H ₂	35.3	17	1.2	24.44
同上	NaBH ₄ 还原	21.1	3	6.9	
Aldrich Cat. No. 33015-9	640°C/6hr/20%H ₂	67.9	3	5.2	13.78
同上	75°C/6hr/20%H ₂	13.4	10	27.5	19.85
同上	原样使用	13.3	10	42.6	19.39
Aldrich Cat. #20593-1	640°C/6hr/20%H ₂ NH ₃ 洗/pH=11	45.2	7	10.5	21.90
同上	640°C/6hr/20%H ₂	37.7	10	10.5	14.60
同上	原样使用	9.1	26	32.3	32.96
5%Pt/SA-30 Westvaco 炭	640°C/7hr/20%H ₂ NH ₃ 洗/pH=9.5	67.7	8	19.3	20.79
同上	640°C/8hr/20%H ₂	63.3	8	30.9	19.67
同上	75°C/7hr/20%H ₂	13.2	32	81.3	48.52

1. 反应条件与实施例 5 中所用的相同。
2. μg Pt 沥滤至溶液中/g 生产的草甘膦。
3. mg 甲醛/g 生产的草甘膦。
4. “ND” 意指未检测。
5. 用实施例 2 中所述一步高温脱氧合技术#2 使所述炭载体脱氧合。
6. 用实施例 11 中所述的二胺二硝基 Pt(II) 沉积 Pt。

实施例 8. 用热重分析与在线质谱分析法 (TGA-MS) 分析催化剂表面

在氦气下通过热重分析与在线质谱分析法 (TGA-MS) 测定各种新鲜催化剂表面的含氧官能团浓度。为进行此分析, 将新鲜催化剂的干试样 (100mg) 放入 Mettler 天平上的瓷杯中。然后在室温下用流量为 150ml/min 的氦气吹扫试样周围的气氛 10 分钟。随后使温度以 10°C/min 从 20°C 升至 900°C, 然后在 900°C 保持 30 分钟。通过在线质谱仪测量一氧化碳和二氧化碳的解吸。在另一试验中在相同的条件下用一水合草酸钙试样标定该质谱仪。

表 6 示出用 TGA-MS 测量的每克各催化剂的一氧化碳解吸量, 以及用与实施例 5 相同的反应条件在单周 PMIDA 氧化反应期间各催化剂的沥滤量。如表 6 所示, 沥滤趋于随 CO 解吸量降低而降低, 当解吸不大于 1.2mmol/g (mmol 解吸的 CO/g 催化剂) 时沥滤特别低。

表 6

含氧官能团的影响

其在 TGA-MS 期间以 CO 形式从催化剂表面解吸

催化剂	还原处理	TGA-MS (mmol/g) ¹	溶液中 Pt (μg/g) ²	CH ₂ O (mg/g) ³
Aldrich Cat. #33015-9	640°C / 6hr / 20%H ₂	0.41	5.2	13.78
同上	640°C / 6hr / 20%H ₂ NH ₃ 洗 / pH=9.5	0.38	5.3	15.70
同上	75°C / 6hr / 20%H ₂	1.87	27.5	19.85
同上	NH ₃ 洗 / pH=9.5	1.59	40.7	22.73
同上	原样使用	1.84	42.6	19.39

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

实施例 9. 在高温气相还原期间温度的影响

此实施例证明在还原剂存在下加热催化剂时采用不同温度的影响。

将有 5%铂/活性炭载体 (在铂沉积之前用实施例 2 中所述一步高温脱氧合技术脱氧合) 的未还原催化剂在 10% H_2 和 90%氩气中在不同温度下加热约 2 小时。然后用该催化剂催化 PMIDA 氧化反应。所述反应在 250ml 玻璃反应器中进行, 使用 5g PMIDA、0.157% 催化剂 (干基), 总反应质量为 200g, 温度为 80℃, 压力为 0psig, 氧气流量为 150ml/min。

结果示于表 7 中。从 125℃ 至 600℃ 提高还原温度使 PMIDA 至草甘膦的氧化反应期间贵金属的沥滤量降低且使甲醛氧化活性增加。

表 7
还原温度的影响

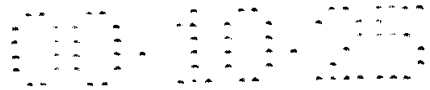
还原温度 (℃)	溶液中 Pt (归一化 ¹)	CH ₂ O (归一化 ²)	C/O 之比	O/Pt 之比
125	1.00	0.41	26	13
200	0.44	0.80	27	14
400	0.18	0.93	42	10
500	0.14	0.93	32	14
600	0.06	1.00	40	11

1. 此试验期间溶液中观察到的 Pt 的最高量对应于 1.00 的归一化值。

2. 此试验期间最高甲醛活性对应于 1.00 的归一化值。

实施例 10. 用氨洗涤所述催化剂

将由 5%铂/活性炭载体 (在铂沉积于载体上之前用实施例 2 中所述一步高温脱氧合技术#2 脱氧合) 构成的未还原催化剂 (6.22g) 在 500ml 中悬浮 30 分钟。然后用稀氨水将该浆液的 pH 调至 9.5, 将该浆液搅拌 1 小时, 并周期性地加氨水使 pH 保持在 9.5。将所得浆液过滤, 用约 300ml 水洗一遍。然后将湿滤饼在 125℃ 真空下干燥约 12 小时。将该催化剂在 10% H_2 和 90%氩气中 640℃ 下加热 11 小时, 然后与由 5%铂



/NUCHAR 活性炭载体构成的以下两种其它催化剂对比：(a) 一种催化剂在室温下用 NaBH_4 还原(参见实施例 12), 和 (b) 一种催化剂在 10% H_2 和 90%氨气中 640℃ 下加热 11 小时。所述反应与实施例 5 中的相同。

结果示于表 8 中。在高温加氢还原之前用氨洗涤的催化剂铂沥滤最低。

表 8
氨洗的影响

催化剂	CH_2O (mg/g) ¹	HCO_2H (mg/g)	NMG (mg/g)	溶液中 Pt ($\mu\text{g/g}$)
NH_3 洗, 高温, H_2 还原	10.62	28.79	0.83	0.50
高温, H_2 还原	14.97	27.82	1.38	4.64
室温, NaBH_4 还原	28.51	70.16	2.59	8.64

1. 这些量为每克生产的草甘膦的量。

实施例 11. 使用较低氧化的贵金属前体

用二胺二亚硝基合铂(II)使铂沉积于活性炭载体之上。用实施例 2 中所述一步高温脱氧合技术#2 使约 20g 活性炭载体脱氧合。然后使之在 2 L 水中悬浮 2 小时。然后经 3-4 小时的时间滴加用水稀释至 400g 的约 51.3g 3.4%二胺二亚硝基合铂(II)溶液。加完后, 继续搅拌 90 多分钟。加入稀 NaOH 水溶液将 pH 再调至 10.5, 搅拌 10-14 多小时。然后将该浆液过滤, 用大量水洗涤直至滤液的导电率恒定。将湿滤饼在 125℃ 真空下干燥 10-24 小时。所得催化剂在 10% H_2 和 90%氨气中 640℃ 下加热 4-6 小时。

用 H_2PtCl_6 使铂沉积在同样的炭载体之上制备对照试样。所述对照试样在与用二胺二亚硝基合铂(II)制备的催化剂相同的条件下加热。

在催化所述 PMIDA 氧化反应的情况下对比这些催化剂。反应条件与实施例 5 中的相同。

用二胺二亚硝基合铂(II)制备的催化剂表现出比对照试样低的沥滤。只有 1.21 μg 铂/g 生产的草甘膦沥滤至溶液中, 约比对照试样好三倍。

实施例 12. 用 NaBH_4 还原催化剂表面

此实施例的目的是证明用 NaBH_4 还原催化剂的影响。

在 250ml 圆底烧瓶中使约 5g 活性炭载体（在铂沉积于载体上之前用实施例 2 中所述一步高温脱氧合技术#2 使之脱氧合）悬浮于 85ml 蒸馏水。将该浆液在真空中搅拌约 1 小时。接着，在仍施加真空的情况下以约 1ml/100sec 的速度将在 28ml 蒸馏水中的 0.706g H_2PtCl_6 加入该浆液中。在真空中搅拌过夜后，通过供入氮气流使反应器升至大气压。使浆液沉降后，滗去约 30ml 无色的上层清液。剩余的浆液移至 100ml 特氟隆圆底烧瓶中。此时，用 0.3g NaOH 将 pH 调至 12.2。然后以 0.075ml/min 加入 2.3ml NaBH_4 的 14 M NaOH 溶液。随后，将所得浆液搅拌 1 小时，过滤，用 50ml 蒸馏水洗五遍。然后将催化剂在 125°C 和 6mmHg 下干燥 12 小时。

用所得催化剂催化 PMIDA 氧化。反应在 300ml 不锈钢反应器中进行，使用 0.5% 催化剂、8.2% PMIDA、总反应质量为 180g，压力为 65psig，温度为 90°C，搅拌速率为 900rpm，氧气流量为 72ml/min。

用 5.23% 铂/活性炭载体（在铂沉积于载体上之前用实施例 2 中所述一步高温脱氧合技术#2 脱氧合）在相同的反应条件下进行对照试验。

表 9 示出使用 NaBH_4 还原的催化剂的结果，表 10 示出对照试验的结果。用 NaBH_4 还原使贵金属沥滤量降低。也导致使用周期后甲醛和 NMG 的量降低。



表 9

使用经 NaBH_4 处理过的催化剂的结果

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

表 10

使用未经 NaBH_4 处理过的催化剂的结果

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

实施例 13. 用铋作为促进剂

制备 500g 由在 10^{-3}M 甲酸溶液中的 10^{-3}M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 构成的溶液。向此溶液中加入 500g 含 6.0g 5%铋/活性炭载体的 5%甲醛溶液。将溶液在 40°C 和 N_2 下搅拌过夜，然后用瓷漏斗过滤。将一等分试样干燥，然后通过 X-射线荧光分析。该催化剂的干燥损失 (“LOD”) 为 63%。测得该干催化剂含有约 3%铋和 4%铂。

将以下物质放入 300ml 不锈钢高压釜中：16.4g PMIDA；4.16g 活性炭催化剂；0.68g 表面上载有 3%铋和 4%铂的上述催化剂；和 179.4g 水。在 65psig 的压力、90℃ 的温度、38ml/min 的氧气流量、和 900rpm 的搅拌速度下进行反应。使反应进行至 PMIDA 耗尽。过滤使草甘膦溶液与催化剂分离，用 6g 50%NaOH 溶液中和所述溶液。所述催化剂在不清洗的情况下循环经过 5 次试验。对每次试验分析所述草甘膦溶液。还以与上面相同的方式但省去 0.68g 所述 Bi/Pt/炭催化剂进行两次对照试验。

结果示于表 11 中。有 Bi/Pt/炭催化剂的试验导致产品中甲醛、甲酸和 NMG 的含量较低。

表 11
使用 Bi/Pt/C 催化剂的 PMIDA 氧化结果

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

1. DBNQ=可检测，但未测定数量。

实施例 14. 使锡促进剂沉积在炭载体上

使活性炭 (20g) 悬浮于约 2 L 水中。接着，使 0.39g SnCl₂ · 2H₂O 溶解于 500g 0.5%HNO₃ 中。将所述溶液滴加至所述炭浆液中。溶液加完后，将浆液搅拌 2 小时。然后将 pH 调至 9.5，浆液再搅拌几小时。接着，将浆液过滤，用大量水洗涤直至滤液的导电率恒定。湿滤饼在 125℃ 真空下干燥得到 1%锡/炭。干燥后，将所述 1%锡/炭在氩气中 500℃ 下焙烧 6 小时。

为使铂沉积在所述炭载体上，先使 5g 所述 1%锡/炭悬浮于约 500ml

水中。然后，使 0.705g H_2PtCl_6 溶于约 125ml 水中，滴至所述浆液中。加完后，将浆液搅拌 2.5 小时。然后用稀 NaOH 将 pH 调至 9.5，继续搅拌几小时。然后将浆液过滤，用大量水洗涤直至滤液的导电率恒定。湿滤饼在 125℃ 真空下干燥。

此技术产生包含 5%铂和 1%锡/炭载体的催化剂。

实施例 15. 使铂促进剂沉积在炭载体上

使约 5g 活性炭悬浮于约 500ml 水中。接着，使 0.25g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶解于 75ml 水中。将所述溶液滴加至所述炭浆液中。溶液加完后，将浆液搅拌 2 小时。然后，将浆液过滤，用大量水洗涤直至滤液的导电率恒定。湿滤饼在 125℃ 真空下干燥得到 1%铁/炭。干燥后，将所述 1%铁/炭在氢气中约 500℃ 下焙烧 8 小时。

为使铂沉积在所述炭载体上，先使 2.5g 所述 1%铁/炭悬浮于约 180ml 水中。然后，使 0.355g H_2PtCl_6 溶于约 70ml 水中，滴至所述浆液中。加完后，将浆液搅拌多于 3 小时。然后用稀 NaOH 将 pH 调至 10.0，继续搅拌几小时。然后将浆液过滤，用大量水洗涤直至滤液的导电率恒定。湿滤饼在 125℃ 真空下干燥。

此技术产生包含 5%铂和 1%铁/炭载体的催化剂。

实施例 16. 在炭载体表面上存在贵金属的影响

此实施例表明用表面有贵金属的炭载体进行 PMIDA 的氧化胜于表面上没有贵金属的只有炭的催化剂的优点。

在用实施例 2 中所述一步高温脱氧合技术#2 脱氧合的只有炭的催化剂存在下进行 PMIDA 氧化反应。反应在 300ml 不锈钢反应器中进行，使用 0.365%催化剂、8.2% PMIDA、总反应质量为 200g，压力为 65psig，温度为 90℃，搅拌速率为 900rpm，氧气流量为 38ml/min。

表 12 示出用所述只有炭的催化剂 5 次循环的反应时间（即消耗至少 98%PMIDA 的时间）。表 12 还示出在实施例 12 所述反应条件下实施例 12 中所述两种 Pt/炭催化剂经 6 次循环的反应时间。如表 12 所示，所述只有炭的催化剂每次循环的减活化作用一般趋于比表面有贵金属的炭催化剂高（即每次循环的反应时间趋于更多地增加）。特别

是贵金属沉积于表面上之后已用 NaBH_4 使催化剂还原时，减活化作用似乎更低。不受任何具体理论限制，据信用 NaBH_4 还原的催化剂的减活化作用比其它 Pt/炭催化剂的减活化作用低是因为所述 NaBH_4 催化剂上铂的沥滤比其它 Pt/炭催化剂上铂的沥滤低。参见实施例 12，表 9&10。

表 12

使用未用 NaBH_4 处理的催化剂的结果

试验#	1	2	3	4	5	6
只有炭的催化剂的运行时间 (min.)	45.4	55.0	64.4	69.8	75.0	
用 NaBH_4 还原的 5% 铂/炭催化剂的运行时间 (min.)	35.1	NA ¹	NA	35.2	35.8	35.8
5.23% 铂/炭催化剂的运行时间 (min.)	40.4	42.0	44.2	44.1	44.9	52.7

1. 因温度问题未获得。

实施例 17. 使用包含与促进剂合金化的贵金属的催化剂的效果
此实施例显示包含与铁合金化的铂的催化剂的优点。

1. 包含与铁合金化的铂的催化剂

为制备包含与铁合金化的铂的催化剂，使约 10g 活性炭悬浮于约 180ml 水中。接着，使 0.27g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.39g 水合 H_2PtCl_6 共溶于约 60ml 水中。经约 30 分钟将此溶液滴加至所述炭浆液中。添加期间，用稀 NaOH 溶液（即 1.0 至 2.5M 的 NaOH 溶液）使浆液的 pH 保持在约 4.4 至约 4.8。然后，将浆液在约 4.7 的 pH 下搅拌 30 多分钟。使 pH 保持在约 4.7 的情况下，在 N_2 下以约 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度将浆液加热至 70°C 。达到 70°C 时，添加所述稀 NaOH 溶液使 pH 经约 30 分钟缓慢升至 6.0。继续搅拌约 10 分钟直至 pH 稳定在约 6.0。然后在 N_2 下使浆液冷却至约 35°C 。然后，将浆液过滤，滤饼用约 800ml 水洗 3 遍。然后将湿滤饼在 125°C 真空下干燥。在 20% H_2 和 80%Ar 中 690°C 下加热 1-6 小时，得到包含 5wt.% 铂和 0.5wt.% 铁/炭的催化剂。

通过电子显微镜（如实施例 19 中更详细地描述的）分析该催化剂。

图 1 为通过 TEM 得到的所述炭载体的图像。此图像显示所述合金粒高度分散并均匀地分布在所述炭载体上（所述白点代表金属粒子；据信背景强度的变化代表多孔炭局部密度的变化）。粒子的平均粒度为约 3.5nm，粒子间平均距离为约 20nm。图 2 为所述催化剂的单个金属粒的典型高能分辨率 X-射线光谱。如图 2 所示，存在铂和铁峰（所述铜峰源于铜格栅的散射）。不同的各金属粒的高能分辨率 X-射线光谱的定量分析显示在试验误差内粒子的组成不随催化剂表面上金属粒的大小或位置而改变。

2. 其中铂与铁合金化较少的催化剂

为制备其中铂与铁合金化较少的 Pt/Fe/C 催化剂（即此催化剂有比该实施例中所述第一催化剂少的与铁合金化的铂），使铂和铁相继地沉积在炭载体表面上。使约 5g 活性炭悬浮于约 500ml 水中。用 1N HCl 将 pH 调至约 5.0。接着，使约 0.25g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 75ml 水中。将此溶液经约 60 分钟滴加至所述炭浆液中。溶液加完后，将浆液搅拌约 2 小时。用稀 NaOH 溶液将 pH 调至 9.5，继续搅拌几小时。然后，将浆液过滤，用大量水洗涤。湿滤饼在 125℃ 真空下干燥得到 1% 铁/炭。干燥后，将此 1wt% 铁/炭用含 20% H_2 和 80%Ar 的气氛在 635℃ 下还原 1-6 小时。使约 2.5g 所述 1% 铁/炭悬浮于 250ml 水中。然后，使 0.36g 水合 H_2PtCl_6 溶于 65ml 水中，经约 60 分钟滴至所述浆液中。加完后，将浆液搅拌 2 小时。然后将浆液过滤并用大量水洗涤。使滤饼再悬浮于 450ml 水中。用稀 NaOH 溶液将浆液的 pH 调至 9.5 后，搅拌约 45 分钟。接着，将浆液过滤，用 450ml 水洗一遍。湿滤饼在 125℃ 真空下干燥。在含 20% H_2 和 80%Ar 的气氛中加热至 660℃ 还原 1-6 小时，得到含 5wt.% 铂和 1wt.% 铁的催化剂。

3. 两种催化剂的对比

在催化 PMIDA 氧化反应时比较这两种催化剂。反应条件与实施例 5 中相同。表 13 示出结果。本实施例中所述第一催化剂（即包含较大量与铁合金化的铂的催化剂）对于 CH_2O 和 HCO_2H 活性有较高的稳定性；本实施例中所述第二催化剂（即包含较少量与铁合金化的铂的催化剂）

迅速地减活化。此外，第一催化剂经 25 次循环后保留其铁含量的几乎一半，而第二催化剂在第一次循环中损失其大部分铁。

表 13

有 Pt/Fe 合金的催化剂与有较少 Pt/Fe 合金的催化剂的对比

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

实施例 18. Pt/Fe/Sn/炭载体催化剂的制备

使约 10g 活性炭悬浮于约 90ml 水中。接着，使约 0.2g SnCl₂ · 2H₂O 溶解于 250ml 0.025M HCl 中。将此溶液滴加至所述炭浆液中。溶液加完后，将浆液搅拌 3 小时。用稀 NaOH 溶液（即 1.0 至 2.5M NaOH 溶液）将 pH 缓慢调至 9.0，将浆液搅拌几小时。然后，将浆液过滤，用大量水洗涤直至滤液的导电率恒定。湿滤饼在 125℃ 真空下干燥。得到 0.9% 锡/炭。然后，使约 0.23g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 和 0.85g H₂PtCl₆ 共溶于约 150ml 水中，滴加至所述浆液中。溶液加完后，将浆液搅拌

4 小时，然后滤去过量的铁 (~80wt.%)。湿滤饼再悬浮于 480ml 水中。用稀 NaOH 溶液将 pH 调至 9-10 后，将浆液搅拌几小时。然后，将浆液过滤，用大量水洗涤直至滤液的导电率恒定。湿滤饼在 125℃ 真空下干燥。在 20%H₂ 和 80%Ar 中 700-750℃ 下加热 1-6 小时进行高温还原，得到含 4.9wt.%Pt、0.9wt.%锡和 0.1wt.%铁/炭载体的催化剂。

实施例 19. 催化剂的电子显微法表征

用电子显微技术分析实施例 17 中制备的催化剂金属粒子的大小、空间分布和组成。分析所述催化剂之前，先将催化剂包埋在 EM Bed 812 树脂 (Electron Microscopy Science, Fort Washington, PA) 中。然后在约 60℃ 下使树脂聚合约 24 小时。将所得固化块用超微切片切机切成厚度约 50nm 的薄片。然后将这些片移至 200 目铜格栅上用于电子显微观察。

在图像分辨率低于 0.3nm 的真空发生器专用扫描透射电子显微镜 (型号 VG HB501, Vacuum Generators, East Brinstead, Sussex, England) 中进行高分辨率电子显微分析试验。该显微镜以 100kV 操作。样品室区域内真空低于约 10⁻⁶Pa。用数字式取像系统 (ES Vision Data Acquisition System, EmiSpec Sys., Inc., Tempe, AZ) 获得高分辨率电子显微图像。用无窗能量色散 X-射线光谱仪 (Link LZ-5 EDS Windowless Detector, Model E5863, High Wycombe, Bucks, England) 获得各金属粒的高能分辨率 X-射线光谱。因其对原子数的灵敏度高，用广角环形暗场 (HAADF) 显微镜观察金属粒子。用小于约 0.5nm 的电子探针尺寸获得 HAADF 图像，用小于约 1nm 的探针尺寸获得高能分辨率 X-射线光谱。

本发明不限于以上实施方案，可做各种修改。以上优选实施方案的描述仅意使本领域技术人员了解本发明、其原理及其实际应用，本领域技术人员可以各种形式采用本发明，可最好地适合于实际应用的需要。

图 1

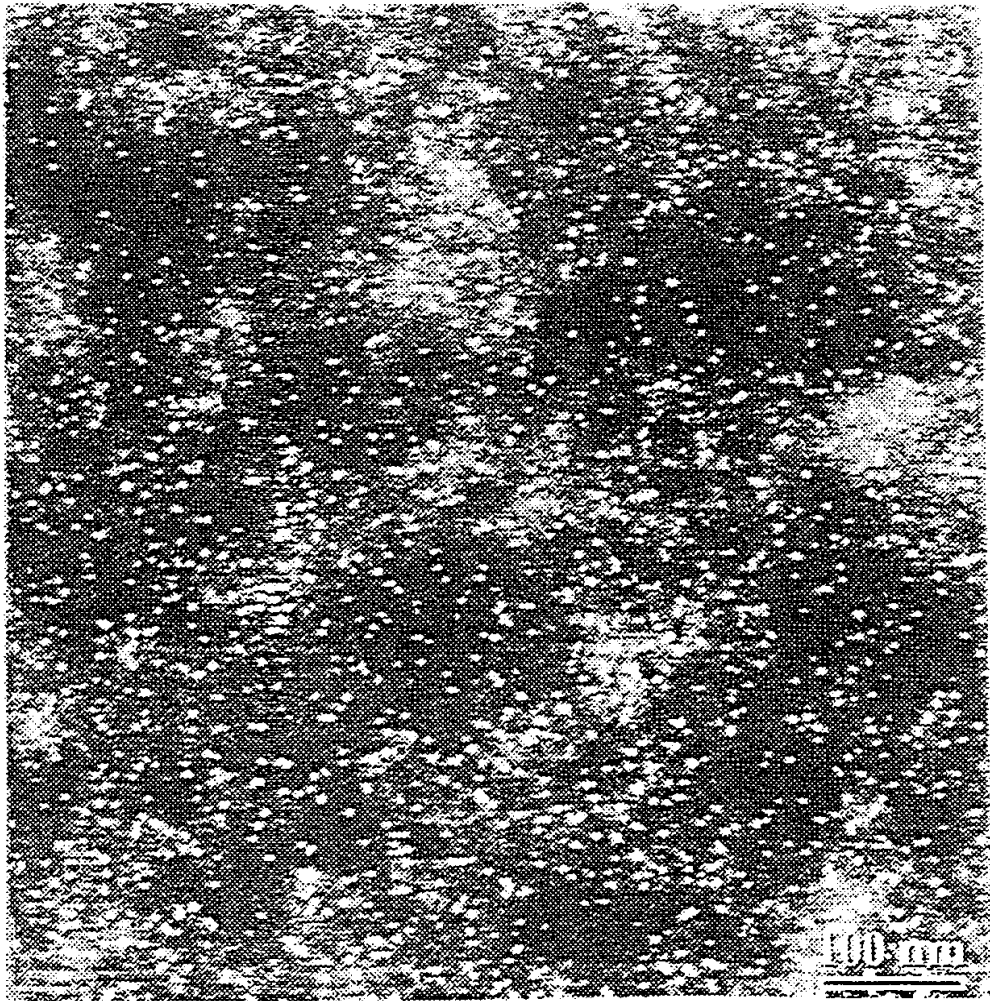


图 2

