

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03806000.0

B01J 21/18

B01J 31/18

B01J 23/89

C07F 9/38

C07C227/00

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1642635A

[22] 申请日 2003.2.14 [21] 申请号 03806000.0

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 14 [33] US [31] 60/356,916

[86] 国际申请 PCT/US2003/004578 2003.2.14

[87] 国际公布 WO2003/068387 英 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.14

[71] 申请人 孟山都技术公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 J·P·科尔曼 M·P·麦格拉思

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 10 页 说明书 39 页 附图 12 页
按照条约第 19 条的修改 10 页

[54] 发明名称 氧化催化剂及其制备方法和使用该
催化剂的氧化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种氧化催化剂通过铁源和氮源在炭载体上热解制备。优选使贵金属沉积于包含与炭载体键合的铁和氮的改性载体之上。所述催化剂能有效地用于氧化反应例如使叔胺氧化裂解生产仲胺，尤其是使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸。

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

1. 一种氧化催化剂，包括沉积于改性炭载体之上的贵金属，所述改性炭载体包括在其上有过渡金属和氮的炭载体，所述过渡金属选自铁和钴。
2. 权利要求1的氧化催化剂，其中所述改性载体包括具有与之键合的过渡金属和氮的炭载体，所述过渡金属选自铁和钴。
3. 权利要求2的氧化催化剂，包括与所述炭载体键合的过渡金属/氮组合物。
4. 权利要求3的氧化催化剂，其中所述贵金属选自铂、钨、铈、铈、钨、钨及其混合物。
5. 权利要求3的氧化催化剂，其中所述贵金属为铂。
6. 权利要求3的氧化催化剂，其中沉积于改性炭载体表面的贵金属的浓度为所述催化剂的约2.5-10重量%。
7. 权利要求3的氧化催化剂，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。
8. 权利要求3的氧化催化剂，其中所述过渡金属/氮组合物构成用于催化氧化还原反应的活性相。
9. 权利要求8的氧化催化剂，其中所述活性相能催化分子氧的还原。
10. 权利要求3的氧化催化剂，包括粒状炭载体。
11. 权利要求10的氧化催化剂，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴，所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的至少约0.2重量%。
12. 权利要求11的氧化催化剂，其中所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的约0.4-6重量%。
13. 权利要求10的氧化催化剂，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的Fe、Co或(Fe+Co)之和占所述催化剂的至少约0.1重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约0.1重量%。
14. 权利要求13的氧化催化剂，其中所述催化剂包含这样比例的过渡

金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.1-10 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.01-10 重量%。

15. 权利要求 14 的氧化催化剂，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.25-7 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.1-7 重量%。

16. 权利要求 15 的氧化催化剂，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.5-5 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 1-5 重量%。

17. 权利要求 15 的氧化催化剂，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.2-3 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.2-3 重量%。

18. 权利要求 13 的氧化催化剂，其中所述过渡金属/氮组合物基本上均匀分布在炭粒子内。

19. 权利要求 13 的氧化催化剂，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

20. 权利要求 19 的氧化催化剂，其中所述过渡金属/氮组合物包括 ϵ -Fe₃N。

21. 权利要求 20 的氧化催化剂，其中所述过渡金属/氮组合物还包括选自氧化铁、碳化铁和金属铁的铁源。

22. 权利要求 10 的氧化催化剂，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁和超顺磁性铁。

23. 权利要求 22 的氧化催化剂，其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物包含约 30-70 重量%的 ξ -Fe₃N 和约 5-20 重量%的超顺磁性铁。

24. 权利要求 23 的氧化催化剂, 其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含选自氧化铁(III)粒子、 α -铁、分离的铁原子及其混合物的其它铁物质。

25. 权利要求 24 的氧化催化剂, 其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含约 20-30 重量%氧化铁(III)粒子、约 15-25 重量% α -铁和约 10-20 重量%分离的铁原子。

26. 权利要求 10 的氧化催化剂, 其中所述过渡金属/氮组合物中过渡金属与氮的原子比为约 1: 4 至约 3: 1。

27. 权利要求 3 的氧化催化剂, 其中所述改性载体能使分子氧还原, 特征在于在由 0.1M H_3PO_4 组成的电解介质中在 70°C 下进行的循环伏安法氧还原中, 在参比条件下显示出比未处理炭载体增大的还原电流, 其中用所述催化剂作电极, 相对于 Ag/AgCl 电极在+0.1 至+0.5 伏范围内循环。

28. 权利要求 3 的氧化催化剂, 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之前, 在氮气氛中以约 10°C/分钟的速率从约 20°C 加热至约 900°C 和然后在约 900°C 保持约 30 分钟时, 产生低于 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。

29. 权利要求 3 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°C 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后使所述催化剂暴露于氧化剂之前, 通过 X-射线光电子光谱法测量, 所述催化剂具有表面碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

30. 权利要求 29 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°C 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后使所述催化剂暴露于氧化剂之前, 所述催化剂具有表面氧原子与贵金属原子之比小于 7: 1。

31. 一种氧化还原催化剂的制备方法, 所述方法包括:

使铁或钴源和氮源在炭载体表面上热解以提供在其上有铁或钴和氮的改性炭载体; 和

然后使贵金属沉积于改性炭载体之上。

32. 权利要求 31 的方法，其中所述铁或钴源和所述氮源是包括含氮有机配体的铁或钴配位配合物。

33. 权利要求 31 的方法，其中所述热解在约 400-1200℃的温度下进行。

34. 权利要求 31 的方法，其中所述热解在约 600-1100℃温度下进行。

35. 权利要求 31 的方法，其中所述热解在约 1000℃的温度下进行。

36. 权利要求 32 的方法，其中所述含氮有机配体包括五或六元含氮杂环。

37. 权利要求 32 的方法，其中所述含氮有机配体选自卟啉、卟啉衍生物、聚丙烯腈、酞菁、吡咯、取代的吡咯、聚吡咯、吡啶、取代的吡啶、联吡啶、酞菁、咪唑、取代的咪唑、嘧啶、取代的嘧啶、乙腈、邻苯二胺、联吡啶、Salen 配体、对苯二胺和 Cyclams。

38. 权利要求 32 的方法，其中所述配位配合物的配体包括卟啉或卟啉衍生物。

39. 权利要求 38 的方法，其中所述配位配合物包括四苯基卟啉合铁或四苯基卟啉合钴。

40. 权利要求 32 的方法，其中通过使铁或钴配位配合物沉积于粒状炭载体之上和然后使所述配合物在所述载体上热解来制备所述催化剂。

41. 权利要求 40 的方法，其中所述铁或钴配位配合物以这样的比例沉积于所述炭载体之上，使得所述载体上有约 0.1-10 重量%铁或钴。

42. 权利要求 31 的方法，其中包括含氮阴离子的铁或钴盐构成所述铁或钴源和所述氮源。

43. 权利要求 31 的方法，其中所述热解在包含气相氮源的热解区进行。

44. 权利要求 43 的方法，其中使所述气相氮源的气流通过热解区。

45. 权利要求 44 的方法，其中所述方法还包括：

使铁或钴的氧化物或盐沉积于所述炭载体之上；

使所述铁或钴盐或氧化物在所述炭载体上与还原气在至少约 500℃的

温度下接触；和

然后在所述热解区在至少 800℃ 的温度下使所述载体与所述气相氮源接触。

46. 权利要求 44 的方法，其中所述气相氮源是选自氨、挥发性胺和挥发性腈的化合物。

47. 权利要求 46 的方法，其中所述气相氮源是选自氨、乙二胺、异丙胺、二甲胺、乙腈和丙腈的化合物。

48. 权利要求 31 的方法，其中使铁或钴盐与选自卟啉、卟啉衍生物、聚丙烯腈、酞菁、吡咯、取代的吡咯、聚吡咯、吡啶、取代的吡啶、联吡啶、酞菁、咪唑、取代的咪唑、嘧啶、取代的嘧啶、乙腈、邻苯二胺、联吡啶、Salen 配体、对苯二胺和 Cyclams 的含氮组合物一起热解。

49. 权利要求 31 的方法，其中在沉积所述贵金属之前，所述改性炭载体能使分子氧还原，特征在于在由 0.1M H_3PO_4 组成的电解介质中在 70℃ 下进行的循环伏安法氧还原中，在参比条件下显示出比未处理炭载体增大的还原电流，其中用所述催化剂作电极，相对于 Ag/AgCl 电极在 +0.1 至 +0.5 伏范围内循环。

50. 权利要求 31 的方法，其中所述方法还包括沉积贵金属之后在至少约 400℃ 的温度下加热所述改性炭载体的表面，其中沉积贵金属之前，所述炭载体表面具有这样量的碳和氧，使得通过 X-射线光电子光谱法测得的表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

51. 权利要求 31 的方法，其中所述方法还包括使改性炭载体表面暴露于还原环境，其中沉积贵金属之前，所述炭载体表面具有这样量的碳和氧，使得通过 X-射线光电子光谱法测得的表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

52. 一种有机基质的氧化方法，所述方法包括使所述基质与氧化剂在氧化催化剂存在下接触，所述氧化催化剂包括沉积于改性炭载体之上的贵金属，所述改性炭载体上有过渡金属和氮，所述过渡金属选自铁和钴。

53. 权利要求 52 的方法，其中所述改性炭载体包括具有与之键合的过

渡金属和氮的炭载体，所述过渡金属选自铁和钴。

54. 权利要求 53 的方法，其中所述氧化催化剂包括与所述炭载体键合的过渡金属/氮组合物。

55. 权利要求 54 的方法，其中所述贵金属选自铂、钯、铑、铱、钇、钕、钨及其混合物。

56. 权利要求 54 的方法，其中所述贵金属为铂。

57. 权利要求 54 的方法，其中沉积于改性炭载体表面的贵金属的浓度为所述催化剂的约 2.5-10 重量%。

58. 权利要求 54 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

59. 权利要求 54 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物构成用于催化氧化还原反应的活性相。

60. 权利要求 59 的方法，其中所述活性相能催化分子氧的还原。

61. 权利要求 54 的方法，其中所述氧化催化剂包括粒状炭载体。

62. 权利要求 61 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴，所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的至少约 0.2 重量%。

63. 权利要求 62 的方法，其中所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的约 0.4-6 重量%。

64. 权利要求 61 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的至少约 0.1 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约 0.1 重量%。

65. 权利要求 64 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.1-10 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.01-10 重量%。

66. 权利要求 65 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催

化剂的约 0.25-7 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.1-7 重量%。

67. 权利要求 66 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.5-5 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 1-5 重量%。

68. 权利要求 66 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.2-3 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.2-3 重量%。

69. 权利要求 64 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物基本上均匀分布在炭粒子内。

70. 权利要求 64 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

71. 权利要求 70 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括 ϵ -Fe₃N。

72. 权利要求 71 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物还包括选自氧化铁、碳化铁和金属铁的铁源。

73. 权利要求 61 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁和超顺磁性铁。

74. 权利要求 73 的方法，其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物包含约 30-70 重量% ξ -Fe₃N 和约 5-20 重量%超顺磁性铁。

75. 权利要求 74 的方法，其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含选自氧化铁(III)粒子、 α -铁、分离的铁原子及其混合物的其它铁物质。

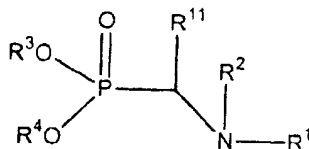
76. 权利要求 75 的方法，其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含约 20-30 重量%氧化铁(III)粒子、约 15-25 重量% α -铁和约 10-20 重量%分离的铁原子。

77. 权利要求 61 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物中过渡金属与

氮的原子比为约 1: 4 至约 3: 1。

78. 权利要求 52 的方法，其中所述基质包括要被氧化成仲胺的叔胺。

79. 权利要求 78 的方法，其中所述基质对应于具有以下结构的式 I 化合物：



[式 I]

其中 R¹ 选自 R⁵OC(O)CH₂- 和 R⁵OCH₂CH₂-, R² 选自 R⁵OC(O)CH₂-, 烃基、取代的烃基、酰基、-CHR⁶PO₃R⁷R⁸ 和 -CHR⁹SO₃R¹⁰, R⁶、R⁹ 和 R¹¹ 选自氢、烷基、卤素和 -NO₂, R³、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸ 和 R¹⁰ 独立地选自氢、烃基、取代的烃基和金属离子。

80. 权利要求 79 的方法，其中 R¹ 包括 R⁵OC(O)CH₂-, R¹¹ 为氢，R⁵ 选自氢和农业上可接受的阳离子。

81. 权利要求 80 的方法，其中 R² 选自 R⁵OC(O)CH₂-, 酰基、烃基和取代的烃基。

82. 权利要求 78 的方法，其中所述基质包括 N-(磷酸甲基)亚氨基二乙酸或其盐。

83. 权利要求 78 的方法，其中所述催化剂起催化所述叔胺基质的氧化和催化作为所述叔胺基质的氧化副产物产生的甲醛和甲酸的进一步氧化的作用。

84. 一种有机基质的氧化方法，所述方法包括使所述基质与氧化剂在催化剂存在下接触，所述催化剂包括在其上有过渡金属/氮组合物的改性炭载体，所述过渡金属选自铁和钴，所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或 (Fe+Co) 之和占所述催化剂的至少约 0.1 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约 0.1 重量%。

85. 权利要求 84 的方法，其中所述催化剂包括与所述改性炭载体键合

的过渡金属/氮组合物。

86. 权利要求 85 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物构成用于催化氧化还原反应的活性相。

87. 权利要求 86 的方法，其中所述活性相能催化分子氧的还原。

88. 权利要求 85 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

89. 权利要求 85 的方法，其中所述氧化催化剂包括粒状炭载体。

90. 权利要求 89 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴，所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的至少约 0.2 重量%。

91. 权利要求 90 的方法，其中所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的约 0.4-6 重量%。

92. 权利要求 89 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的至少约 0.1 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约 0.1 重量%。

93. 权利要求 92 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.1-10 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.01-10 重量%。

94. 权利要求 93 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.25-7 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.1-7 重量%。

95. 权利要求 94 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.5-5 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 1-5 重量%。

96. 权利要求 94 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/

氮组合物,使得所述过渡金属/氮组合物的Fe、Co或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约0.2-3重量%,所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约0.2-3重量%。

97. 权利要求92的方法,其中所述过渡金属/氮组合物基本上均匀分布在炭粒子内。

98. 权利要求92的方法,其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

99. 权利要求98的方法,其中所述过渡金属/氮组合物包括 ϵ -Fe₃N。

100. 权利要求99的方法,其中所述过渡金属/氮组合物还包括选自氧化铁、碳化铁和金属铁的铁源。

101. 权利要求89的方法,其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁和超顺磁性铁。

102. 权利要求101的方法,其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物包含约30-70重量% ξ -Fe₃N和约5-20重量%超顺磁性铁。

103. 权利要求102的方法,其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含选自氧化铁(III)粒子、 α -铁、分离的铁原子及其混合物的其它铁物质。

104. 权利要求103的方法,其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含约20-30重量%氧化铁(III)粒子、约15-25重量% α -铁和约10-20重量%分离的铁原子。

105. 权利要求89的方法,其中所述过渡金属/氮组合物中过渡金属与氮的原子比为约1:4至3:1。

106. 权利要求85的方法,其中所述基质包括要被氧化成仲胺的叔胺。

氧化催化剂及其制备方法和使用该催化剂的氧化方法

相关申请的交叉参考

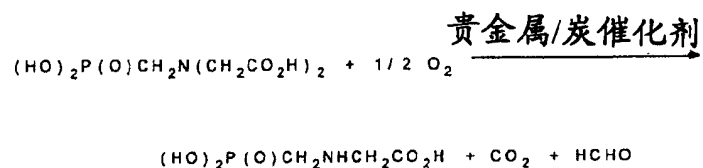
本申请要求 2002 年 2 月 14 日申请的 US 临时申请序列号 60/356 916 的权益，其全文引入本文供参考。

发明背景

本发明涉及氧化还原反应催化剂，更具体地涉及在氧化反应过程中有效地使分子氧还原的改进催化剂。更具体地，本发明涉及通过叔胺的催化氧化裂解制备仲胺，例如通过 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的催化氧化制备 N-(磷酰甲基)甘氨酸。

Franz 在 US3 799 758 中描述了 N-(磷酰甲基)甘氨酸(农业化学工业中称为“草甘膦”)。N-(磷酰甲基)甘氨酸及其盐便于以含水制剂作为出苗后除草剂。它是非常有效而且具有商业价值的广谱除草剂，适用于抑制或控制各种植物的生长，包括萌芽种子、出土秧苗、成熟的木本和草本植被、和水生植物。

本领域已知许多 N-(磷酰甲基)甘氨酸的制备方法。Franz 在 US 3 950 402 中教导可通过在包含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：

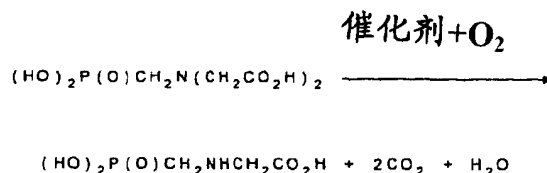


也会生成其它副产物，如甲酸，它是通过甲醛副产物氧化生成；和氨基甲酸，它是通过 N-(磷酰甲基)甘氨酸氧化生成。尽管 Franz 方法生产

N-(磷酰甲基)甘氨酸的收率和纯度可接受,但由于在所述反应的氧化条件下,一些贵金属被氧化成更易溶的形式而且 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸和 N-(磷酰甲基)甘氨酸均作为配体使贵金属溶解,导致昂贵的贵金属进入反应溶液(即“沥滤”)的损失很大。

Hershman 在 US3 969 398 中教导可在不存在贵金属的情况下仅用活性炭实现 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化裂解生成 N-(磷酰甲基)甘氨酸。Chou 在 US 4 624 937 中进一步教导可通过在 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 US 4 696 772,其中也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存在贵金属沥滤的问题,但用于实现 N-(磷酰甲基)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。此甲醛副产物是不受欢迎的,因为它与 N-(磷酰甲基)甘氨酸反应产生不想要的副产物(主要是 N-甲基-N-(磷酰甲基)甘氨酸,有时称为“NMG”),使 N-(磷酰甲基)甘氨酸的收率降低。此外,甲醛副产物本身也因其潜在的毒性而不受欢迎。参见 Smith 的 US5 606 107。

因而,已提出最好在使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸时在单一反应器内同时使甲醛氧化成二氧化碳和水,从而获得以下反应:



以上教导暗示该方法需要存在炭(主要使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化生成 N-(磷酰甲基)甘氨酸和甲醛)和贵金属(主要使甲醛氧化生成二氧化碳和水)。与 Franz 一样, Ramon 等(US5 179 228)教导使用沉积于炭载体表面的贵金属。但为减小沥滤的问题(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以使贵金属再沉积于炭载体表面。据 Ramon 等所述,氮气冲洗使贵金属损失降至低于 1%。

利用不同途径, Felthouse(US4 582 650)教导使用两种催化剂: (i)用于使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(磷酰甲基)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。所述助催化剂由孔内有贵金属的硅铝酸盐载体组成。所述孔的尺寸拒绝接纳 N-(磷酰甲基)甘氨酸, 从而防止 N-(磷酰甲基)甘氨酸使所述助催化剂的贵金属中毒。据 Felthouse 所述, 这两种催化剂一起使用可同时使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸并使甲醛氧化成二氧化碳和水。但此途径有以下几个缺点: (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以使它们之间的速率匹配; 和(3)其表面上没有贵金属沉积的炭载体趋于以每次循环超过 10%的速率失活。

Ebner 等在 US6 417 133 中描述一种深度还原的贵金属/碳催化剂, 其特征在于: 在所述催化剂的干试样在氢气气氛中在约 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暴露于氧化剂之前, 在氢气气氛中以约 10℃/min 的速率从约 20℃ 加热至约 900℃ 并然后在约 900℃ 保持约 30 分钟时, CO 解吸低于 1.2mmol/g、优选低于 0.5mmol/g。该催化剂的另一特征在于: 在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使所述催化剂暴露于氧化剂之前, 通过 X-射线光子光谱法测量, 该催化剂具有表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1、优选至少约 30: 1。

已证明 US6 417 133 的催化剂是用于使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸并使副产物甲醛和甲酸进一步氧化而无贵金属从炭载体中过度沥滤的非常有利而且有效的催化剂。还发现这些催化剂在通过使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化生产 N-(磷酰甲基)甘氨酸的连续操作中很有效。

出现 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的连续氧化法产生了通过开发 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸和/或甲醛氧化速率超过用 US6 417 133 催化剂可实现的速率的催化剂进一步改进产率的机会。因为连续氧化反应器的产率不受间歇反应器的周转时间限制, 反应动力学的任何改进都直接转化为单位

反应器容积的产出率的提高。

US6 417 133 催化剂上的炭和贵金属对于在 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化中转移电子是很有效的，贵金属部位在甲醛和甲酸的氧化中对于转移电子特别有效。但如果所述催化剂在可能是分子氧与 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸、甲醛和甲酸基质之间的总催化反应中的限速步骤的分子氧的伴生还原中更有效地转移电子，则可提高这些反应的产率。

发明概述

因而，本发明的几个目的中可提及：提供一种有效的氧化催化剂；提供在氧化反应过程中促进分子氧还原的氧化催化剂；提供一种可通过氧化裂解使叔胺转化成仲胺的氧化催化剂；提供一种可以高产率制备仲胺的氧化催化剂；提供一种可使叔胺 N-取代的 N-(膦酰甲基)甘氨酸氧化成仲胺 N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化催化剂；提供一种用于使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸特别有效的氧化催化剂；提供一种可以高产率制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化催化剂；提供一种可以基于 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸的高收率制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化催化剂；和提供一种可使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化中产生的副产 C₁ 化合物进一步氧化的氧化催化剂。

本发明的其它目的包括：提供一种使叔胺转化成仲胺的新型催化氧化法，更具体地使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸转化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸；提供一种可以高产率和高收率制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸的催化氧化法；提供一种生产具有工业上可接受的最高副产物浓度的高质量 N-(膦酰甲基)甘氨酸产品的催化氧化法；和提供一种还有效地使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化的 C₁ 副产物氧化的催化氧化法。

因而，简言之，本发明的一个实施方案涉及一种氧化催化剂，包括沉积于改性炭载体之上的贵金属。所述改性炭载体包括在其上具有过渡金属和氮的炭，其中所述过渡金属选自铁和钴。

本发明另一实施方案涉及一种氧化还原催化剂的制备方法。所述方法

包括使铁或钴源和氮源在炭载体表面上热解以提供在其上有铁或钴和氮的改性炭载体。然后使贵金属沉积于改性炭载体之上。

本发明再另一实施方案涉及一种有机基质的氧化方法。所述方法包括使有机基质与氧化剂在氧化催化剂存在下接触，所述氧化催化剂包括沉积于改性炭载体之上的贵金属。所述改性炭载体上有过渡金属和氮。所述过渡金属选自铁和钴。

本发明再另一实施方案涉及一种有机基质的氧化方法。所述方法包括使有机物与氧化剂在包括改性炭载体的催化剂存在下接触。所述改性炭载体上有过渡金属/氮组合物，所述催化剂的过渡金属选自铁和钴。所述方法的另一特征在于所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物以致所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的至少约 0.1 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约 0.1 重量%。

本发明的其它特点部分是显而易见的，部分在下文中指出。

附图简述

图 1 示出按 Chou(US4 696 772)制备的命名为 MC-10 的粒状炭催化剂与通过 FeTPP 在 MC-10 上热解制备的命名为 FeTPP/MC-10 的本发明粒状炭催化剂相比，按实施例 1 的方法获得的分子氧还原的循环伏安图。

图 2 示出以商品名 CP-117(Engelhard Corp., Iselin, NJ)出售的粒状炭载体与通过 FeTPP 在 CP-117 上热解制备的命名为 FeTPP/CP-117 的本发明粒状炭催化剂相比，按实施例 2 的方法获得的分子氧还原的循环伏安图。

图 3 示出按实施例 3 的方法获得的通过在实施例 2 制备的 FeTPP/CP-117 改性炭载体上沉积铂和铁促进剂制备的命名为 PtFe/FeTPP/CP-117 的催化剂的分子氧还原的循环伏安图。

图 4 示出实施例 4 中用实施例 1 中制备的 FeTPP/MC-10 改性粒状炭催化剂和未改性 MC-10 粒状炭催化剂催化 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化进行的氧化试验的尾气中 ORP 和 %CO₂ 的对比图。

图5示出通过高效液相色谱法(HPLC)分析实施例4的对比氧化试验中采集的反应混合物试样测定的杂质分布图。

图6示出实施例5中用实施例2制备的FeTPP/CP-117改性粒状炭催化剂和未改性CP-117粒状炭催化剂催化N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化进行的氧化试验的尾气中ORP和%CO₂的对比图。

图7是图4和图6的ORP和%CO₂图的叠加。

图8是实施例4的对比氧化试验的杂质分布图(来自图5)与实施例5的对比氧化试验的杂质分布图的叠加。

图9示出实施例6中用CoTMPP/MC-10和CoTMPP/CP-117改性粒状炭催化剂和未改性MC-10炭催化剂催化N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化进行的氧化试验的尾气中ORP和%CO₂的对比图。

图10示出实施例7中用TPP/CP-117和FeTPP/CP-117改性粒状炭催化剂和未改性CP-117粒状炭催化剂催化N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化进行的氧化试验的尾气中%CO₂的对比图。

图11示出按实施例8的方法获得的用盐酸洗过的FeTPP-117/CP-117改性粒状炭催化剂的分子氧还原的循环伏安图。

图12示出按实施例9的方法获得的用盐酸洗过的PtFe/FeTPP-117/CP-117改性粒状炭催化剂的分子氧还原的循环伏安图。

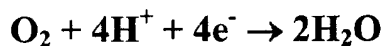
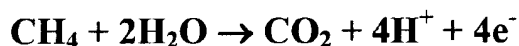
图13是按本发明优选方法通过与分子氧催化反应的非电解氧化法使N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成N-(膦酰甲基)甘氨酸中,据信在催化剂表面发生的等价阳极和阴极半电池反应的图示。

优选实施方案的描述

根据本发明,已发现包括与含过渡金属和氮的组合物键合的炭主体的催化剂可有效地促进叔胺至仲胺的氧化。此催化剂通过例如使Fe或Co配位化合物在粒状炭载体表面上热解制备,其中所述配位配体包含氮、特别

是配位的氮原子。已发现本发明催化剂特别适用于在含水反应介质中进行的氧化反应，例如 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化，尤其是在所述催化剂还包含位于炭表面的贵金属的情况下，其中担载于炭上的过渡金属/氮组合体构成所述贵金属的改性炭载体。虽然本发明不限于或依赖于特殊理论，但相信所述炭催化剂上的 Fe/N 或 Co/N 组合体在使基质氧化的过程中促进分子氧的还原，其中从所述基质中转移出的电子与质子和分子氧结合以最终生成水。还可看出所述 Fe/N 或 Co/N 组合体用作活性相，通过供应在所述基质的氧化中从所述基质中消去的电子促进氧的还原。

例如，在甲烷的氧化中：



本发明催化剂的作用可比喻成短路燃料电池。据信所述催化剂上的活性 Fe/N 或 Co/N 部位作为有效的阴极区，在分子氧的还原中供应电子。据信贵金属和炭部位随机地作为将电子从要氧化的基质转移给催化剂主体的阳极区或作为在氧的还原中供应电子的阴极区。电子在阳极和阴极区之间通过导电的炭主体转移使得电路接通。

已发现本发明催化剂对于通过用分子氧使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸催化氧化制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸是非常有效的。与现有技术可得的催化剂相比，本发明催化剂使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化速率显著提高。用于 C₁ 副产物(例如甲醛和甲酸)的氧化也是有效的，也使这些反应的反应速率常数提高。因而使用本发明催化剂可显著提高 N-(膦酰甲基)甘氨酸制备工艺的产率是显而易见的。还发现该催化剂可用于以高收率 and 高质量生产 N-(膦酰甲基)甘氨酸，而无明显的过度氧化生成氮甲基膦酸或生成 N-甲基-N-(膦酰甲基)甘氨酸。

所述催化剂的炭载体可采取多种形式。在本发明的一个实施方案中，所述载体为整体载体。适合的整体载体可有各种不同形状。例如，整体载体可为筛网或蜂窝状，或者为反应器叶轮形式。

一个特别优选的实施方案中，所述炭载体是颗粒状的。由于粒状载体特别优选，所以以下论述大多集中在使用粒状载体的实施方案。但应认识到本发明不限于使用粒状载体。

适合的粒状载体可有各种形状。例如，此载体可以是丸粒、颗粒和粉末形式的。这些粒状载体可以自由粒子形式用于反应器系统，或者可粘附于反应器系统内的结构如筛网或叶轮。优选所述载体是粉末状的。在所述催化剂用于固定床反应器的情况下，优选粒状载体，例如共同受让人的US-2002-0068836-A1中所述类型的，引入本文供参考。US-2002-0068836-A1涉及使N-(磷酸甲基)亚氨基二乙酸氧化成N-(磷酸甲基)甘氨酸的连续法。

典型地，颗粒状载体包括很宽的粒度分布。对于粉末而言，优选至少约95%的粒子具有最大尺寸为约2-300 μm ，更优选至少约98%的粒子具有最大尺寸为约2-200 μm ，最优选约99%的粒子具有最大尺寸为约2-150 μm ，其中约95%的粒子具有最大尺寸为约3-100 μm 。最大尺寸大于约200 μm 的粒子趋于破碎成超细粒子(即最大尺寸小于2 μm)而难以回收。

本发明催化剂中可使用各种各样的炭载体，包括石墨炭。但用N₂通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测量，所述炭载体的比表面积优选为约10-3000 m^2/g (炭载体的表面积/克炭载体)，更优选为约500-2100 m^2/g ，还更优选为约750-2100 m^2/g 。某些实施方案中，最优选的比表面积为约750-1750 m^2/g 。

所述炭载体的孔体积可在宽范围内改变。用US6 417 133的实施例1中所述测量方法，孔体积优选为约0.1-2.5 ml/g (孔体积/克催化剂)，更优选为约0.2-2.0 ml/g ，最优选为约0.4-1.7 ml/g 。包含孔体积大于约2.5 ml/g 的载体的催化剂趋于易破碎。另一方面，包含孔体积小于0.1 ml/g 的载体的催化剂趋于有较小的表面积，因而活性较低。

用于本发明的炭载体可商购自许多来源。以下列出一些可用于本发明的活性炭：Darco G-60 Spec和Darco X(ICI-America, Wilmington, DE); Norit SG Extra、Norit EN4、Norit EXW、Norit A、Norit Ultra-C、Norit

ACX、和 Norit 4 × 14 目 (Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); G1-9615、VG-8408、VG-8590、NB-9377、XZ、NW、和 JV (Barnebey-Cheney, Columbus, OH); BL Pulv.、PWA Pulv.、Calgon C 450 和 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、和 Nuchar SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, Virginia); Code 1551 (Baker and Adamson, Division of Allied Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); Grade 235、Grade 337、Grade 517、和 Grade 256 (Witco Chemical Corp., Activated Carbon Div., 纽约, NY); Columbia SXAC (Union Carbide New York, NY) 和 CP-117 (Engelhard Corp., Iselin, NJ)。

所述催化剂优选通过先沉积包含 Fe 或 Co 盐和含氮配体的配位化合物制备。可使用多种配体中的任一种。对所述配体的主要要求是经过热解产生与炭表面键合的氮以形成有助于分子氧的吸附和/或还原的过渡金属/氮组合物。还希望在如后面所述要从中将配位配合物沉积至炭主体之上的液体介质中，所述配体有亲合力，事实上优选有明显的可溶性。

优选用于所述配位化合物的配体包括卟啉或卟啉衍生物如四苯基卟啉。一般地，其它典型的含氮有机配体包括五或六元含氮杂环。适用于制备所述催化剂的配体包括聚丙烯腈、酞菁、吡咯、取代的吡咯、聚吡咯、吡啶、取代的吡啶、联吡啶、酞菁、咪唑、取代的咪唑、嘧啶、取代的嘧啶、乙腈、邻苯二胺、联吡啶、Salen 配体、对苯二胺和 Cyclams。优选使所述配体与 Fe 或 Co 盐如 FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ 、 CoCl_2 、 CoBr_3 、 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 、五羰基合铁、和八羰基合二钴等键合。虽然所述过渡金属离子的氧化态无关紧要，但据信包含较低氧化态的过渡金属离子例如 Fe^{+2} 的配位配合物可有效地使炭表面上的物质还原，导致金属与表面之间的结合更强。

为使配位化合物沉积于炭载体之上，制备在适合的介质中包含粒状炭

载体和配位化合物的悬浮液，优选搅拌时间足以使所述配位化合物吸附于炭表面。例如，可制备在极性有机溶剂如丙酮、乙腈、乙醇、甲醇、四氢呋喃、甲乙酮、甲基异丁基酮、异丙醇或二甲基甲酰胺中包含约 5-20g/L 比例的粒状炭和约 1-10g/L 比例的 Fe 配位化合物如 5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩合铁(III)卤化物的悬浮液，炭和铁配位配合物的相对比例是这样的，以使 Fe/C 之重量比在约 0.001-0.1、优选约 0.002-0.07、最优选约 0.005-0.05 的范围内。可在环境条件下搅拌此悬浮液直至完成所述配位化合物在炭表面的吸附。例如在环境条件下在丙酮中，吸附典型地需要至少约 10 小时、更典型地约 24-72 小时、最典型地约 36-48 小时。吸附结束后，从介质中滤出固体并干燥，便于在真空下进行。(5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩合铁盐在下文中有时称为“FeTPP”，意指铁和亚铁盐的统称，有除卤离子以外的抗衡阴离子。但实施例中，特指所述 FeCl₃ 盐)。

使吸附步骤所得催化剂前体热解，产生担载于炭上的 Fe/N 或 Co/N 氧化还原催化剂。热解在惰性或还原气氛下于至少约 600℃、优选约 600-1000℃、最优选约 800℃ 的温度下进行。优选使载有 Fe 或 Co 配合物及其热解产物的粒状炭经受此热解条件至少约 60 分钟、更优选约 80-150 分钟、甚至更优选约 100-140 分钟的时间。

热解时，可使金属和氮与载体化学键合或截留在孔、膜或其它表面微观结构内，有效地使金属和氮固定在表面上。在金属和氮与炭表面化学键合的情况下，可使之均直接与炭载体键合，或者也可使氮与 Fe 或 Co 键合而 Fe 或 Co 与载体键合，或者反之亦然。无论确切的化学结构如何，据信键合的金属和氮的组合物起过渡金属活性相的作用，促进氧的还原。一般认为所述金属和氮以包含金属氮化物、金属碳化物、金属氧化物、氮化物-碳化物等的复合形式存在。无论是作为活性相和/或在其它部位促进活性，通过热解所得的过渡金属/氮组合物可包含此类物质之一或多种。不管确切的表面/活性关系如何，热解生成此组合物导致产生活性部位，已证明其对于氧的还原比单独炭载体更有效。已发现在使用多孔粒状炭载体的情况下，所述键合的过渡金属/氮组合物基本上均匀分布在整个炭粒子内，而非仅集

中于几何表面。所述炭主体表面基本上没有主要尺寸大于约 5 μm 的任何离散过渡金属粒子。

所述过渡金属/氮组合物优选占所述催化剂的至少约 0.2%、优选约 0.4-15 重量%。所述过渡金属/氮活性相的铁、钴或(Fe+Co)以至少约 0.1 重量%、更优选约 0.1-10 重量%、更优选约 0.25-7 重量%、最优选约 0.5-5 重量%的比例与炭载体键合，基于如此改性的炭载体计。以同样的基准，所述过渡金属/氮组合物的氮以约 0.01 重量%、优选约 0.01-10 重量%、更优选约 0.1-7 重量%、最优选约 1-5 重量%的比例与炭键合。一般地，所述过渡金属/氮配合物中 Fe、Co 或(Fe+Co)与 N 之比为约 1: 4 至约 3: 1。

通过穆斯堡尔 (Mössbauer) 光谱法分析所述过渡金属/氮配合物，显示出热解时生成的过渡金属/氮组合物的复杂结构。在包含具有含氮有机配体的铁盐如 FeTPP 的配位化合物在粒状炭载体上热解的情况下，所述过渡金属/氮配合物的典型总组成基本上如下所示：

ξ -Fe ₃ N 类氮化物	30-70 重量%
超顺磁性铁	5-20 重量%
α -铁	15-25 重量%
离析的铁原子	10-20 重量%

但也可能存在其它物质，包括碳化铁和其它氮化铁。据信包含钴和含氮有机配体的配位化合物热解时形成类似组成。虽然本文中有时称为“活性相”，但实际上所述热解产物可能包含微观结构很复杂的多个固相。无论其确切组成如何，所述热解产物在本文中都被称为“过渡金属/氮组合物”或具体地称为“Fe/N”或“Co/N”组合物。

任选地，在作为催化剂用于氧化反应之前可使炭上的过渡金属/氮组合物经过酸洗。已发现所述催化剂的酸洗例如用 0.2 重量%盐酸酸洗从催化剂表面除去了大部分铁，但对催化剂活性没有成比例的影响。

本发明担载于炭上的 Fe/N 或 Co/N 催化剂可用其它方法制备。例如，可在氮源存在下使 Fe 或 Co 源如盐、氧化物或氢氧化物在炭载体上热解。优选使所述 Fe 或 Co 盐、氧化物或氢氧化物在与氮源接触之前或与之同时

进行还原步骤。典型地在约 400-1000℃、优选约 500-900℃、最优选约 600℃ 的温度下在还原气体如氢气存在下进行还原。还原后，使所述 Fe/C 前体在氮源存在下热解。所述氮源未必一开始就与 Fe 或 Co 配位，但随着 Fe 或 Co 盐与氮源在热解条件下接触可产生配位键合。热解期间有利地使气相氮源与 Fe/C 前体接触。适合的气相氮源包括选自氨、挥发性胺和挥发性腈的化合物。优选的气相氮源包括选自氨、乙二胺、异丙胺、二甲胺、乙腈和丙腈的化合物。

热解在约 400-1200℃、优选约 600-1100℃、最优选约 1000℃ 的温度下进行。本发明该实施方案中，重要的是保持与炭载体接触的气相氮源的充足供应以补充热解过程中已反应的氮源。通过在使热解区保持热解条件而且基本不含氧化气的同时使气相氮源的气流通过热解区，可确保氮源的充足供应并促进氮向炭表面的传质。

还可用其它方法生产所述担载于炭上的 Fe/N 或 Co/N 催化剂。例如，可使包含含氮阴离子的铁或钴盐沉积于炭载体之上，然后热解。可用于此过程的盐包括氰化物和氨基酸盐。但为提供充足的氮，应在保持较高氮源分压的气氛下进行热解。否则，在热解条件下氮化合物从炭表面挥发将使表面上不能留下足以产生使氧催化还原所需活性部位浓度的氮源。再另一方法中，可使金属和氮溅射至炭表面，或者可使金属、氮和碳溅射至惰性载体之上。

已证明包含与炭载体键合的过渡金属/氮组合物的催化剂对于分子氧的还原显示出比单独炭载体显著提高的效能。这可通过使催化剂经过氧的循环伏安还原证明。例如，分子氧还原的循环伏安法在由 0.1M H_3PO_4 组成的电解介质中进行时，由担载于炭上的 Fe(III)/四苯基卟啉制备的催化剂在参比条件下显示出比未处理炭载体增大的还原电流，其中用所述催化剂作电极，相对于 Ag/AgCl 电极在 +0.5 至 +0.1 伏范围内循环。

为用于诸如 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(磷酰甲基)甘氨酸的氧化等反应，本发明氧化还原催化剂优选还包含沉积于所述 Fe/N 和/或 Co/N 改性炭载体之上的贵金属。在此情况下，据信形成所述 Fe/N 和/或 Co/N 组合

物不仅提供用于氧还原的活性部位，还为包含贵金属的另一活性相提供改性炭载体，催化来自被氧化有机物的电子的转移。已发现担载于炭上的 Fe/N 和/或 Co/N 或者实际上仅仅炭催化剂对于使所述 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸物质的两个羧甲基取代基之一的选择性氧化裂解是有效的，据信碳部位催化了来自所述基质分子的电子转移。但所述未改性或改性的炭都不是用于使所述氧化裂解的 C₁ 副产物即甲醛和甲酸进一步氧化的完全令人满意的催化剂。单独的炭在催化 C₁ 化合物的氧化中活性极低。已证明本发明 Fe/N 和/或 Co/N 改性的炭催化剂比单独的炭有些改进，但仍未达到所要求的活性。除非有效地从反应区除去甲醛，否则它趋于与 N-(膦酰甲基)甘氨酸反应产生不想要的副产物 N-甲基-N-(膦酰甲基)甘氨酸(“NMG”)，从而降低收率、降低产率、而且损害产品质量。

已证明在所述催化剂包含载于含 Fe/N/炭和/或 Co/N/炭的改性载体之上的贵金属的情况下，该催化剂不仅有效地用于 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化，而且在担载于炭上的 Fe/N 或 Co/N 单独存在下不易氧化的有机物的氧化、特别是作为 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化裂解副产物的甲醛的氧化中非常有效。还已证明包含载于 Fe/N/炭或 Co/N/炭之上的贵金属的新催化剂以比用 US6 417 133 中所述非常理想的催化剂可获得的速率高得多的速率和产率促进 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(膦酰甲基)甘氨酸的氧化。但过度氧化、即产物 N-(膦酰甲基)甘氨酸氧化成氨甲基膦酸的相对速率较低，所以氧化反应混合物的氨甲基膦酸以及 N-甲基-N-(膦酰甲基)甘氨酸的含量较低。因此可获得高收率和高质量的 N-(膦酰甲基)甘氨酸产品。

在本发明新催化剂的制备中，重要的是在沉积贵金属之前和沉积与所述贵金属熔合或缔合的任何促进剂之前沉积 Fe/N 和/或 Co/N 活性相。如果先沉积贵金属，则上述沉积 Fe/N 或 Co/N 活性相的方法趋于使贵金属相中毒或失活。

所述贵金属优选为铂族金属如铂、钯、铑、铱、钌、钼或其组合。对于许多用途来说铂是最优选的贵金属，因此以下论述主要涉及使用铂的实

施方案。但应理解，同样的论述也适合于其它贵金属及其组合。还应理解本文所用术语“贵金属”意指元素态的贵金属及其各种氧化态之任一种的贵金属。

如 US6 417 133 中所述，载体表面的含氧官能团(例如羧酸、醚、醇、醛、内酯、酮、酯、氧化胺、和酰胺)在液相氧化反应期间增加了贵金属的沥滤并潜在地增加了贵金属的烧结，因而使催化剂氧化可氧化基质(特别是 N-(磷酸甲基)亚氨基二乙酸氧化期间生成的甲醛)的能力下降。本文中，如果含氧官能团与载体的碳原子键合并能与反应混合物内的组合物或与沉积于改性载体上的金属原子发生化学或物理的相互作用，则称含氧官能团“位于炭载体表面”。

在惰性气氛(例如氮或氩气)中在高温(例如 900℃)下加热该催化剂时，许多使贵金属的耐沥滤性和耐烧结性降低并使催化剂活性下降的含氧官能团以一氧化碳形式从炭载体中解吸。因此，测量高温下新鲜催化剂(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以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进行的热重分析法(“TGA-MS”)。优选的是，当所述催化剂的干燥新试样在氩气氛中经受以约 10℃/min 的速率从约 20℃升至约 900℃和然后在约 900℃保持约 30 分钟的温度时，从所述催化剂中解吸出不多于约 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。更优选在此条件下解吸出不多于约 0.7mmol 一氧化碳/g 新鲜催化剂，甚至更优选解吸出不多于约 0.5mmol 一氧化碳/g 新鲜催化剂，最优选解吸出不多于约 0.3mmol 一氧化碳/g 新鲜催化剂。当所述催化剂的水分含量低于约 1 重量%时，认为催化剂是“干”的。典型地，可通过在 N₂ 吹扫的约 25in.Hg 的真空和约 120℃的温度中放置约 16 小时以使催化剂干燥。

测量新鲜催化剂载体表面的氧原子数是可用于分析催化剂以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-射线光电子光谱，分析厚约 50 埃的载体表面层。现有用于 X-射线光电子光谱法的装置精度在±20%以内。典型地，通过现有用于 X-射线光电子光谱法的装置测量，

表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1(碳原子: 氧原子)是适合的。但优选该比例为至少约 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(也通过现有用于 X-射线光电子光谱法的装置测量)优选低于约 8: 1(氧原子: 金属原子)。更优选该比例低于约 7: 1、甚至更优选低于约 6: 1、最优选低于约 5: 1。

沉积于改性炭载体表面上的贵金属浓度可在宽范围内改变。优选该浓度在约 0.5-20 重量% ($[\text{贵金属的质量} \div \text{催化剂的总质量}] \times 100\%$)、更优选约 2.5-10 重量%、最优选约 3-7.5 重量%的范围内。如果使用低于 0.5 重量%的浓度, 则所述催化剂对于某些物质例如来自 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化的副产物甲醛的氧化可能无效。另一方面, 在浓度大于约 20 重量%的情况下, 趋于形成贵金属层和块。从而, 表面贵金属原子/贵金属总量较少。这趋于使催化剂活性降低, 昂贵的贵金属的利用不经济。

贵金属在改性炭载体表面的分散优选是这样的, 以使表面贵金属原子的浓度为约 10-400 $\mu\text{mol/g}$ (μmol 表面贵金属原子/g 催化剂)、更优选约 10-150 $\mu\text{mol/g}$ 、最优选约 15-100 $\mu\text{mol/g}$ 。这可通过例如用 Micromeritics ASAP 2010C(Micromeritics, Norcross, GA)或 Altamira AMI100(Zeton Altamira, Pittsburgh, PA)测量 H_2 或 CO 的化学吸附确定。

优选的是, 所述贵金属以金属粒子形式位于改性炭载体表面。所述改性载体表面上至少约 90%(数值密度)的贵金属粒子具有最大尺寸优选为约 0.5-35nm、更优选最大尺寸为约 1-20nm、最优选最大尺寸为约 1.5-10nm。在特别优选的实施方案中, 所述改性载体表面上至少约 80%的贵金属粒子具有最大尺寸为约 1-15nm、更优选最大尺寸为约 1.5-10nm、最优选最大尺寸为约 1.5-7nm。如果贵金属粒子太小, 则当所述催化剂在趋于使贵金属溶解的环境中使用, 例如使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化生成 N-(膦酰甲基)甘氨酸时, 沥滤量趋于增加。另一方面, 粒度增大时, 贵金属表面原子/贵金属总量则趋于减少。如上所述, 这趋于使催化剂活性降低, 昂贵的贵金属的利用不经济。

除贵金属之外, 所述改性炭载体表面上可有至少一种促进剂。尽管典

型地使促进剂沉积于改性炭载体表面上,但也可使用其它促进剂源(例如炭载体本身可天然地含有促进剂)。促进剂趋于提高催化剂的选择性、活性和/或稳定性。促进剂还可使贵金属沥滤减少。

所述促进剂可以是例如位于载体表面上的附加贵金属。例如,已发现钌和钯在包含沉积于炭载体表面的铂的催化剂上起促进剂的作用。或者,所述促进剂可以是例如选自锡(Sn)、镉(Cd)、镁(Mg)、锰(Mn)、镍(Ni)、铝(Al)、钴(Co)、铋(Bi)、铅(Pb)、钛(Ti)、锑(Sb)、硒(Se)、铁(Fe)、铼(Re)、锌(Zn)、铈(Ce)、锆(Zr)、碲(Te)和锗(Ge)的金属。优选所述促进剂选自铋、铁、锡、碲和钛。一特别优选的实施方案中,所述促进剂为锡。另一特别优选的实施方案中,所述促进剂为铁。另一优选实施方案中,所述促进剂为钛。再另一特别优选的实施方案中,所述催化剂包含铁和锡。使用铁、锡或二者,一般地(1)对于已使用几个循环周期的催化剂减少贵金属的沥滤,和(2)所述催化剂用于实现N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化时趋于提高和/或保持催化剂的活性。包含铁的催化剂一般是最优选的,因为它们趋于对甲醛和甲酸的氧化有最大的活性和稳定性。

应该理解的是,所述促进剂是与贵金属活性相熔合或缔合的金属。作为所述热解的Fe/N或Co/N组合物的一部分存在于炭载体之内或之上的铁或钴不起用于从待氧化基质转移电子的贵金属的促进剂的作用,但主要构成或提供用于将电子转移给待还原O₂分子的部位。如后面详述,与所述促进剂熔合或缔合的贵金属典型地以微晶形式存在于炭表面,而所述过渡金属/氮组合物的Fe或Co更密切地与载体的碳原子缔合或键合,从而更均匀地分布在整個催化剂粒子内。

一优选实施方案中,所述促进剂比所述贵金属更易被氧化。如果促进剂具有比所述贵金属更低的第一电离势,则所述促进剂“更易被氧化”。元素的第一电离势是本领域公知的,例如可见CRC Handbook of Chemistry and Physics(CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida)。

所述改性炭载体表面上促进剂的量(无论与炭表面本身、金属、或其组合缔合)可在宽范围内改变,例如取决于所用贵金属和促进剂。典型地,所

述促进剂的重量百分率为至少约 0.05%([促进剂的质量 ÷ 催化剂的总质量] × 100%)。促进剂的重量百分率优选为约 0.05-10%、更优选约 0.1-10%、还更优选约 0.1-2%、最优选约 0.2-1.5%。当所述促进剂为锡时,所述重量百分率最优选为约 0.5-1.5%。促进剂的重量百分率低于 0.05%一般不能在延长的时间周期促进催化剂的活性。另一方面,促进剂的浓度高于约 10 重量%趋于降低催化剂的活性。

贵金属与促进剂之摩尔比也可在宽范围内改变,这取决于例如所用的贵金属和促进剂。优选该比例为约 1000: 1 至约 0.01: 1; 更优选约 150: 1 至约 0.05: 1; 还更优选约 50: 1 至约 0.05: 1; 最优选约 10: 1 至约 0.05: 1。例如,包含铂和铁的优选催化剂具有的铂与铁之摩尔比为约 3: 1。

本发明一特别优选的实施方案中,所述贵金属(例如 Pt)与至少一种促进剂(例如 Sn、Fe 或二者)熔合形成合金粒子。包含与至少一种促进剂熔合的贵金属的催化剂趋于具有前面针对包含促进剂的催化剂所论述的所有优点。但根据本发明已发现包含与至少一种促进剂熔合的贵金属的催化剂趋于对甲醛和甲酸的氧化表现出更大的耐促进剂沥滤性和更高的循环稳定性。

术语“合金”包括任何包含贵金属和至少一种促进剂的金属粒子,不管所述贵金属和促进剂原子在粒子内的确切排列方式如何(但一般优选有一部分贵金属位于合金粒子表面)。例如,所述合金可以是以下之任一种:

1. 金属间化合物。金属间化合物是包含贵金属和促进剂的化合物(例如 Pt_3Sn)。

2. 取代合金。取代合金具有单一连续相,与贵金属和促进剂原子的浓度无关。典型地,取代合金包含尺寸相似的贵金属和促进剂原子(例如铂或铂和钯)。取代合金也称为“单相合金”。

3. 多相合金。多相合金是包含至少两个离散相的合金。此合金可以例如在一相中包含 Pt_3Sn 和在另一相中包含溶于铂的锡。

4. 离析合金。离析合金是其中粒子的化学计量随着距金属粒子表面的距离而改变的金属粒子。

5. 间隙合金。间隙合金是其中贵金属和促进剂原子与非金属原子如硼、碳、硅、氮、磷等结合的金属粒子。

优选至少约 80%(数值密度)的合金粒子具有最大尺寸为约 0.5-35nm、更优选最大尺寸为约 1-20nm、还更优选最大尺寸为约 1-15nm、最优选最大尺寸为约 1.5-7nm。

所述合金粒子不必具有均匀的组成；不同粒子组成可不同，甚至粒子内组成也可不同。此外，所述催化剂还可包含仅由贵金属或仅由促进剂组成的粒子。不过，优选的是，金属粒子的组成在不同粒子间和每个粒子内基本均匀，以及与促进剂原子密切接触的贵金属原子的数量最大。还优选(但不必须)大部分贵金属原子与促进剂熔合、更优选基本上所有贵金属原子都与促进剂熔合。还优选(但不必须)所述合金粒子均匀分布在炭载体表面。

无论所述促进剂是否与所述贵金属熔合成合金，目前相信如果所述催化剂长期暴露于氧化剂中，则所述促进剂趋于被氧化。例如，元素锡促进剂趋于被氧化成 Sn(II)O，Sn(II)O 趋于被氧化成 Sn(IV)O₂。例如，如果催化剂暴露于空气中超过约 1 小时，则可能发生此氧化。虽然尚未观察到这种促进剂的氧化对贵金属沥滤、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上有害的含氧官能团的浓度变得更难。例如，如前面所述，可通过测量(例如用 TGA-MS)高温下在惰性气氛中从所述催化剂中解吸的 CO 量来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的活性降低的含氧官能团)的浓度。但目前相信当表面存在被氧化的促进剂时，来自氧化促进剂的氧原子趋于在高温下惰性气氛中与载体的碳原子反应产生 CO，从而造成载体表面上有害的含氧官能团比实际存在量更多的假象。此氧化促进剂的氧原子还可能干扰通过简单测量(例如通过 X-射线光电子光谱法)催化剂表面的氧原子获得贵金属沥滤、贵金属烧结和催化剂活性的可靠预测。

因此，当所述催化剂包含至少一种已暴露于氧化剂中从而已被氧化的促进剂时(例如当所述催化剂已暴露于空气中超过约 1 小时时)，优选在试图

测量炭载体表面上有害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)。这种还原优选通过将所述催化剂在主要由 H_2 组成的气氛中加热至约 $500^\circ C$ 的温度约 1 小时实现。所述表面上有害含氧官能团的测量优选(a)在此还原之后和(b)在所述还原后使表面暴露于氧化剂中之前进行。最优选该测量在所述还原之后立即进行。

改性载体表面上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 $3-1500$ 个粒子/ μm^2 (即金属粒子数/ μm^2 炭载体表面), 特别是在以下情况下: (a)至少约 80%(数值密度)的金属粒子具有最大尺寸为约 $1.5-7nm$, (b)炭载体的比表面积为约 $750-2100m^2/g$ (即 m^2 载体表面/g 改性炭载体), 和(c)炭载体表面上贵金属的浓度为约 1-10 重量%([贵金属的质量 ÷ 催化剂的总质量] × 100%)。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 $15-800$ 个粒子/ μm^2 , 炭载体表面上贵金属的浓度为约 2-10 重量%。甚至更优选的实施方案中, 金属粒子的浓度为约 $15-600$ 个粒子/ μm^2 , 载体表面上贵金属的浓度为约 2-7.5 重量%。最优选的实施方案中, 金属粒子的浓度为约 $15-400$ 个粒子/ μm^2 , 载体表面贵金属的浓度为约 5 重量%。改性炭载体表面上金属粒子的浓度可用本领域已知方法测量。

用于使贵金属和/或促进剂沉积于改性炭载体之上的方法一般为本领域已知, 描述在 US6 417 133 中, 引入本文供参考。例如, 沉积贵金属和/或促进剂的适合方法包括液相法如反应沉积技术(例如通过金属化合物的还原沉积, 和通过金属化合物的水解沉积)、离子交换技术、过量溶液浸渍、和初湿浸渍; 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 et al., "Carbons as Supports for Precious Metal Catalysts," *Catalysis Today*, 7, 113-137(1990)。

一优选实施方案中, 如 US6 417 133(引入本文供参考)中所述在沉积贵金属之后使改性炭载体表面还原以产生以上述 CO 解吸和表面 C/O 比率参

数为特征的深度还原催化剂。特别地，通过例如在至少约 400 °C 的温度下加热催化剂表面使之还原。尤其优选在非氧化环境(例如氮气、氩气或氦气)中进行此加热，甚至更优选在使所述催化剂暴露于还原环境(例如气相还原剂如 H₂、氨或一氧化碳)的情况下进行此加热。优选在至少约 500 °C、更优选约 550-1200 °C、甚至更优选约 550-900 °C 的温度下加热所述表面。

值得注意的是在贵金属沉积后使改性炭载体表面还原的本发明实施方案中，有可能在比前面所述更低的温度下制备改性炭载体。例如，通过先沉积如前面所述包含 Fe 或 Co 盐和含氮配体的配位化合物制备改性炭载体时，可通过在比前面所述更低的温度和/或更短的持续时间下热解而使所述 Fe/N 或 Co/N 活性相固定于炭载体之上。因此，如 US6 417 133 中所述沉积贵金属和/或促进剂后使催化剂表面还原中的高温处理起进一步热解的作用以提供所述催化剂的 Fe/N 或 Co/N 活性相和贵金属活性相。

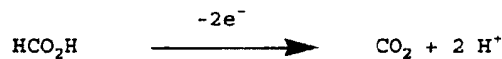
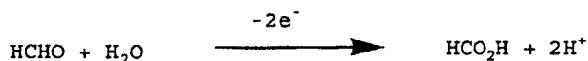
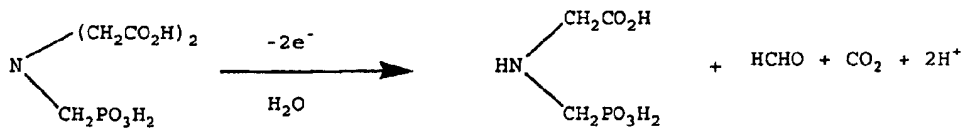
本发明催化剂可用于各种各样的氧化还原反应。前面所提及的某些应用中，非常优选所述催化剂包括贵金属相。但包含过渡金属和氮的改性炭主体也可在不存在贵金属的情况下有效地用于各种有机基质的氧化。例如，所述改性炭主体可在各种工业氧化过程如使烃部分氧化生产醛、酮和羧酸中作为氧化催化剂。所述改性炭可以颗粒或结块形式构成固定或流化床用于气相氧化；所述改性炭可以淤浆形式用于催化液相氧化。本发明新催化剂(优选包含载于包含炭和过渡金属/氮组合物的载体之上的贵金属活性相)有利地用于气相反应如苜醇至苯甲醛、葡萄糖至葡糖酸、和各种碳水化合物的氧化。可使用含贵金属的催化剂的液相反应的例子包括：醇和多元醇氧化成醛、酮和酸(例如 2-丙醇氧化成丙酮、和甘油氧化成甘油醛、二羟基丙酮、或甘油酸)；醛氧化成酸(例如甲醛氧化成甲酸，和糠醛氧化成 2-呋喃甲酸)；叔胺氧化成仲胺(例如次氨基三乙酸(“NTA”)氧化成亚氨基二乙酸(“IDA”))；仲胺氧化成伯胺(例如 IDA 氧化成甘氨酸)；和各种酸(例如甲酸或乙酸)氧化成二氧化碳和水。

一种特别优选的应用中，本发明新的载于 Fe/N/炭或 Co/N/炭之上的贵金属催化剂用于 N-(磷酸甲基)亚氨基二乙酸至 N-(磷酸甲基)甘氨酸的催化

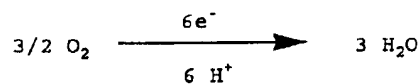
氧化。在该反应中，已证明本发明含贵金属的催化剂与 US6 417 133 中所述非常优选的催化剂相比使转化速率显著提高。

如前面所述，N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化不仅生成 N-(磷酰甲基)甘氨酸，而且生成 C₁ 副产物甲醛和甲酸。生成 C₁ 副产物时，优选使甲醛和甲酸进一步氧化成一氧化碳，从而避免过多地生成副产物 N-甲基-N-(磷酰甲基)甘氨酸。此过程中所涉及的总反应通过如下所示互补的氧化和还原步骤完成：

氧化反应



还原反应



据信 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(磷酰甲基)甘氨酸的氧化在所述催化剂的炭部位和贵金属部位发生，而甲醛至甲酸的氧化主要在贵金属上发生。据信驱动所述氧化反应的氧的互补还原不仅在所述催化剂的贵金属部位发生，而且在载有细分散的热解 Fe/N 化合物(可能还包括结合碳)的炭表面发生。图 13 中用示意图示出：在 Pt 和其它部位发生的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸，主要在 Pt 部位发生的甲醛氧化成甲酸和甲酸进一步氧化成 CO₂ 和水，和认为主要在 Pt 部位或制备催化剂过程中通过 FeTPP 配合物热解产生的活性 Fe/N 相部位发生的氧的还原。

通过电子经由催化剂主体从氧化部位转移至还原部位而使反应平衡。据信热解的 Fe/N 化合物的存在通过补充所述催化剂的氧还原能力来增强反应。

为开始 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化反应, 优选在氧气存在下将 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂(即 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐)、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。反应器的构型并不重要。适合的常规反应器构型包括例如搅拌釜反应器、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。适合的反应器系统、特别是连续反应器系统的详述可参见 US-2002-0068836-A1, 引入本文供参考。

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 3-120 分钟的范围内改变。优选停留时间为约 5-90 分钟, 更优选约 5-60 分钟。在间歇反应器中进行时, 反应时间典型地在约 15-120 分钟的范围内改变。优选反应时间为约 20-90 分钟, 更优选约 30-60 分钟。

广义上, 所述氧化反应可按本发明在宽范围的温度和从低于大气压至超计大气压范围内的压力下进行。采用温和条件(例如室温和常压)显然在工业上是有利的, 因为可使用较便宜的设备。但在较高温度和超计大气压下操作时, 虽然设备费用增加, 但趋于改善液相和气相间的相转移, 提高 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化反应速率。

优选在约 20-180℃、更优选约 50-140℃、最优选约 80-110℃ 的温度下进行所述 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸反应。在高于约 180℃ 的温度下, 原料趋于开始缓慢分解。

所述 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化过程中所用压力一般取决于所用温度。优选所述压力足以防止反应混合物沸腾。如果用含氧气体作为氧源, 则所述压力还优选足够使氧以足够的速率溶于反应混合物, 该速率使得不会因氧供应不足而限制 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化反应。所述压力

优选至少等于大气压。更优选所述氧气分压为约 30-500psig、最优选约 30-130psig。

催化剂浓度优选为约 0.1-10 重量%([催化剂的质量 ÷ 总反应质量] × 100%)。更优选催化剂浓度为约 0.2-5 重量%、最优选约 0.3-1.5 重量%。浓度大于约 10 重量%难以过滤。另一方面，浓度小于约 0.1 重量%趋于产生不能接受的低反应速率。

原料流中 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂的浓度不是重要的。优选使用 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂的饱和水溶液，但为易于操作，也可在原料流中 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂浓度更低或更高的情况下操作。如果所述催化剂以细粒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 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品留在溶液中，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。

应认识到，相对于许多常用的工业方法，本发明在减少副产物生成量的同时允许使用更高的温度和 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂浓度以制备 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，减少由 N-(磷酰甲基)甘氨酸与甲醛副产物反应生成的 NMG 副产物的生成量是有经济利益的。用这些方法和催化剂，典型地采用约 60-90℃的温度和低于约 9.0 重量%的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂浓度([N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂的质量 ÷ 总反应质量] × 100%)以获得效能成本合算的收率并使废物的产生量最少。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失活作用最小并且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 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂溶液和 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂的浆液。使用较高的温度和反应器浓度可使反应器的生产量增加、分离所述固体 N-(磷酰甲基)甘氨酸之前必须除去的水量减少、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，可采用高达约 50 重量%的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂浓度

($[\text{N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂的质量} \div \text{总反应质量}] \times 100\%$), 特别是在约 20-180℃ 的反应温度下。优选使用高达约 25 重量%的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂浓度, 特别是在约 60-150℃ 的反应温度下。更优选使用约 12-18 重量%的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂浓度, 特别是在约 100-130℃ 的反应温度下。可采用低于 12 重量%的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂浓度, 但其利用不经济, 因为在每次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, 而且为生产单位 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品所需的能量更多。较低的温度(即低于 100℃ 的温度)通常趋于更不利, 因为在这样的温度下 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂和 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品的溶解度都减小。

用于 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸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。优选所述氧源为含氧气体。本文所用“含氧气体”是任何包含分子氧的气态混合物, 任选地可包含一种或多种在所述反应条件下不会与氧或反应物或产物反应的稀释剂。此气体的例子是空气、纯分子氧、或用氩气、氦气、氮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。

可以使反应混合物中溶解的氧的浓度保持在所需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的接触最大化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。

氧的加料速度优选使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化反应速率不受氧供应量的限制。但如果溶解的氧的浓度太高, 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(这进一步导致产生更多的 NMG)。

一般地, 优选使用这样的氧加料速度以使至少约 40% 的氧被利用。更优选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。最优选所述速度使至少约 90% 的氧被利用。

本文所用的氧的利用率等于： $(\text{总耗氧速度} \div \text{氧加料速度}) \times 100\%$ 。术语“总耗氧速度”意指以下的总和：(i) N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 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直至大部分 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂已被氧化，然后使用降低的氧加料速度。优选在约 75% 的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂已消耗之后使用此降低的加料速度。更优选在约 80% 的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂已消耗之后使用降低的加料速度。可通过用空气吹扫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纯分子氧的体积速度的体积加料速度吹扫。优选使所述降低的氧加料速度保持约 2-40 分钟、更优选约 5-20 分钟、最优选约 5-15 分钟。以降低的速度供应氧时，温度优选保持在与空气吹扫之前进行反应的温度相同或更低的温度下。同样，压力也保持在与空气吹扫之前进行反应的压力相同或更低的压力下。当所述 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的反应要结束时，使用降低的氧加料速度趋于使存在于反应溶液中的剩余甲醛量减少，且不会因使 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品氧化而产生有害量的氨基磷酸。

如果使牺牲还原剂保持在或引入反应溶液中，则本发明中可观察到贵金属的损失减少。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 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸试剂氧化之前优先使甲酸或甲醛氧化，因而在 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化期间使甲酸和甲醛氧化的活性更高。优选加入约 0.01-5.0 重量%([甲酸、甲醛或其混合物的质量 \div 总反应质量] $\times 100\%$) 的牺牲还原剂，更优选加入约 0.01-3.0 重量% 牺牲还原剂，最优选加入约 0.01-1.0 重量% 牺牲还原剂。

一优选实施方案中，使未反应的甲醛和甲酸循环回反应混合物以用于后续循环。在此情况下，所述循环物流也可在后续循环中用于溶解 N-(磷

酰甲基)亚氨基二乙酸试剂。

典型地,产品混合物中 N-(膦酰甲基)甘氨酸的浓度可高达 40 重量%或更高。优选 N-(膦酰甲基)甘氨酸的浓度为约 5-40 重量%、更优选约 8-30 重量%、还更优选约 9-15 重量%。产品混合物中甲醛的浓度典型地低于约 0.5 重量%、更优选低于约 0.3 重量%、还更优选低于约 0.15 重量%。

氧化后,优选通过过滤从产品混合物中分离出催化剂。然后通过沉淀例如通过蒸发一部分水和冷却而分离 N-(膦酰甲基)甘氨酸产品。

应认识到本发明催化剂能再利用数个循环周期,这取决于使用时其表面被氧化的程度。甚至在所述催化剂已被严重氧化之后,也可通过被再活化而再利用。为使表面已严重氧化的催化剂再活化,优选先洗涤所述表面以除去有机物。然后优选以与如上所述在贵金属沉积于载体表面之后使催化剂还原相同的方式使之还原。

除作为用分子氧使 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸和其它基质氧化的催化剂之外,本发明催化剂还可在相对于 Ag/AgCl 电极小于或等于约 0.6V 下在碳上发生的电催化反应中用作电极材料,所述反应包括 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(膦酰甲基)甘氨酸,和如上所述其它液相氧化反应基质。在 N-(膦酰甲基)氨基二乙酸的氧化中,所述催化剂包括沉积于通过存在本文所述类型的过渡金属/氮组合物而改性的载体之上的贵金属虽然是非必要的,但也是非常理想的。对于某些其它基质而言,所述改性炭本身可作为电解反应的有效催化剂。活性部位在炭表面上的高度分散提供极高的反应性而促进快速催化反应。

在其上面有过渡金属/氮组合物的本发明改性炭载体和催化剂还可在燃料电池中作为阴极材料。操作中,通过供应燃料与燃料电池的阳极接触并供应分子氧与该电池的阴极接触来产生电能。所述阴极包括被改性使其上面有所述过渡金属/氮组合物的炭主体、炭整体、或其它炭载体。所述燃料在阳极放出电子,同时电子通过电路流至阴极而在阴极使氧还原。在电极之间产生电势可为电路中位于阳极和阴极之间的载荷如灯、电动机等提供电能。

通过存在所述过渡金属/氮组合物而改性的炭载体还可起其它作用，例如作为吸附剂用于从水溶液或其它流体基质中除去氧和/或过氧化氢。

以下实施例用于进一步说明和解释本发明。因而，本发明应不限于这些实施例中的任何细节。

实施例 1

将按 Chou 的 US4 696 772 制备的命名为 MC-10 的粒状炭催化剂(8g)和与四苯基卟啉配位的氯化铁(III)(FeTPP)(2g)搅入丙酮(400ml)中，连续搅拌 48 小时。通过过滤从浆液中分离出固体，使滤出的固体在恒定的氩气流量下于 800℃热解 2 小时。热解产物的金属分析显示该固体的 Fe 含量为 1.1 重量%。

使命名为 FeTTP/MC-10 的 Fe/N/炭热解产物的试样(5mg)悬浮于 70℃的 0.1M 正磷酸溶液(100ml)中，用 Model 273A 稳压器/稳流器(Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN)使所述悬浮液在分子氧的还原中经受循环伏安法。所加电势相对于浸入悬浮液的 Ag/AgCl 电极在 0.5 至 0.1 伏范围内改变。所述循环伏安法的电池包括第二个电极，此电极包含炭布，通过使正磷酸溶液循环通过炭布来截留悬浮的 FeTPP/MC-10 颗粒。向所述悬浮液中鼓入氧气使之缓和地接触炭布电极。作为对照，使未改性 MC-10 粒状炭催化剂的试样在相同条件下经受循环伏安法。所得伏安图示于图 1 中。

评价这些结果可注意到：使用 5mg 催化剂的情况下，105mA 的电流相当于以 30g N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸基质/小时-g 催化剂的速率完成 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的 6 电子氧化。

由于工业上用 MC-10 粒状炭催化剂使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸，所以它为评价通过 FeTPP 在 MC-10 上热解制备的本发明 FeTPP/MC-10 催化剂的氧还原能力提供了合理的对照。虽然所述循环伏安法反映出 MC-10 催化剂有一些氧还原能力，但使用按本发明生产的 FeTPP/MC-10 催化剂获得根本的改进。

实施例 2

如实施例 1 中所述制备根据本发明的第二种 Fe/N/炭催化剂，但用以商品名 CP-117(Engelhard Corp., Iselin, NJ)出售的粒状炭载体代替 MC-10 粒状炭催化剂。以实施例 1 中所述方式使命名为 FeTPP/CP-117 的改性 CP-117 炭在分子氧的还原中经受循环伏安法。也用未改性的 CP-117 进行对照试验。结果示于图 2 中。注意到：虽然未改性的 CP-117 炭载体针对氧还原的活性比 MC-10 粒状炭催化剂低得多，但用 FeTPP 处理 CP-117 并热解所得的 FeTPP/CP-117 用于氧还原相当有效。

实施例 3

使铂(5%重)和铁促进剂(0.5%重)沉积于实施例 2 中制备的 FeTPP/CP-117 改性炭之上来制备第三种 Fe/N/炭催化剂。Pt 活性相和 Fe 促进剂的沉积以 US6 417 133 中所述方法进行。也以实施例 1 中所述方式使该催化剂(命名为 PtFe/FeTPP/CP-117)在分子氧的还原中经受循环伏安法。结果示于图 3 中。

实施例 4

进行对比氧化试验，其中在催化 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(磷酰甲基)甘氨酸的氧化中分别测试实施例 1 中制备的 FeTPP/MC-10 改性粒状炭催化剂和未改性的 MC-10 粒状炭催化剂。每次氧化试验中，将 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸(60g)的 12 重量%水溶液(440ml)与 0.25%载荷的催化剂(1.25g)一起装入 1 升 Parr 反应器。将该混合物加热至 100℃，用 ORP 探针探测电势。向该混合物中引入分子氧气流，并测量反应器尾气中 CO₂ 浓度以确定氧化速率。周期性地采集反应混合物试样，用高效液相色谱法(HPLC)分析 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸(PMIDA)、N-(磷酰甲基)甘氨酸(草甘膦)、甲醛(CH₂O)、甲酸(HCO₂H)和各种杂质，包括氨基甲基磷酸(AMPA)+N-甲基氨基甲基磷酸(MAMPA)、N-甲基-N-(磷酰甲基)甘氨酸(NMG)、磷酸根离子(PO₄)和亚氨基-双-(亚甲基)-双-磷酸((IMINOBIS)。用

未改性 MC-10 粒状炭催化剂进行的氧化试验的 HPLC 分析结果示于下表 1 中，用 FeTPP/MC-10 改性炭催化剂进行的氧化试验的 HPLC 分析结果示于表 2 中。对比性的 ORP 和 %CO₂ 分布图显示于图 4 中，对比性杂质分布图显示于图 5 中。

表 1: 使用未改性 MC-10 粒状炭催化剂的 PMIDA 氧化的 HPLC 分析

试验	1A	1B	1C
取样时间(分钟)	10	36	42
草甘膦%	1.853	6.13	6.321
PMIDA%	4.508	0.71	0.00222
CH ₂ O%	0.286	0.876	0.931
HCO ₂ H%	0.075	0.443	0.501
AMPA/MAMPA%	0.060	0.119	0.272
NMG%	0.003	0.075	0.060
PO ₄ %	0.010	0.020	0.025
IMINOBIS%	0.028	0.037	0.037

表 2: 使用 FeTPP/MC-10 改性粒状炭催化剂的 PMIDA 氧化的 HPLC 分析

试验	2A	2B	2C	2D
取样时间(分钟)	加热之前	8	16	22
草甘膦%	0.299	3.449	6.79	6.141
PMIDA%	0.6244	4.414	0.348	0.00328
CH ₂ O%	0.016	0.623	1.215	1.287
HCO ₂ H%	0.025	0.062	0.162	0.174
AMPA/MAMPA%	0.010	0.006	0.032	0.438
NMG%	0.002	0.005	0.043	0.039
PO ₄ %	DBNQ	0.003	0.006	0.011
IMINOBIS%	0.003	0.038	0.041	0.048

基于图 4 的 CO₂ 演变曲线，使用 FeTPP/MC-10 改性粒状炭催化剂时 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸的氧化速率约等于使用未改性 MC-10 炭催化剂时的两倍。这得到表 1 和 2 的数据证实。表 1 和 2 的数据还表明所述 FeTPP/MC-10 改性粒状炭催化剂还使甲醛与甲酸之比显著改变。虽然 FeTPP/MC-10 改性催化剂产生比未改性 MC-10 炭催化剂更高的甲醛含量，但产生甲酸的量仅为使用未改性 MC-10 炭催化剂时的约一半。使用改性 FeTPP/MC-10 炭催化剂时 N-甲基-N-(磷酰甲基)甘氨酸杂质的含量较低，可能是因为甲酸与甲醛之比低而且运行时间较短。

实施例 5

以实施例 4 中所述方式进行对比氧化试验，但所用催化剂是实施例 2 中制备的 FeTPP/CP-117 改性粒状炭催化剂和未改性的 CP-117。HPLC 分析结果示于下表 3 和 4 中。对比性 CO₂ 和 ORP 分布图显示于图 6 中。图 7 构成来自实施例 4 的图 4 和图 6 中绘制的数据的叠加。图 8 是取自图 5 的实施例 4 的对比氧化试验的杂质分布图与本实施例的对比氧化试验的杂质分布图的叠加。

表 3: 使用未改性 CP-117 粒状炭催化剂的 PMIDA 氧化的 HPLC 分析

试验	3A	3B	3C
取样时间(分钟)	12	182	210
草甘膦%	0.821	6.147	5.834
PMIDA%	*Too Conc.	0.04963	0.00457
CH ₂ O%	0.092	0.158	0.150
HCO ₂ H%	0.047	1.410	1.411
AMPA/MAMPA%	0.004	0.100	0.139
NMG%	0.002	0.232	0.213
PO ₄ %	0.004	0.087	0.088
IMINOBIS%	0.018	0.033	0.032

表 4: 使用 FeTPP/CP-117 改性粒状炭催化剂的 PMIDA 氧化的 HPLC 分析

试验	4A	4B	4C
取样时间(分钟)	10	15	19
草甘膦%	5.639	6.401	5.73
PMIDA%	1.442	0.02187	0.00226
CH ₂ O%	0.899	1.219	1.285
HCO ₂ H%	0.096	0.109	0.109
AMPA/MAMPA%	0.030	0.434	0.815
NMG%	0.019	0.025	0.016
PO ₄ %	0.003	0.004	0.006
IMINOBIS%	0.048	0.052	0.053

如图 8 和表 4 中所示, 使用 FeTPP/CP-117 改性炭催化剂时的杂质分布图与使用 FeTPP/MC-10 改性炭催化剂时的很相似, 尤其是对于甲醛、甲酸和 N-甲基-N-(磷酰甲基)甘氨酸。区别在于反应溶液中氨甲基磷酸 (AMPA)+N-甲基氨甲基磷酸(MAMPA)的含量。可见, 使用 FeTPP/CP-117 改性炭催化剂的氧化反应如此快从而使 N-(磷酰甲基)甘氨酸产品在反应周期结束之前就受到氧化。

实施例 6

基本上按实施例 1 和 2 中所述方式用配位配合物处理 MC-10 和 CP-117 炭并然后热解以制备过渡金属/N/炭催化剂, 但用钴而非铁作为过渡金属, 用四甲氧基苯基卟啉(TMPP)作为配位配合物中的配体。基本上按实施例 4 和 5 中所述方式分别用命名为 CoTMPP/MC-10 和 CoTMPP/CP-117 的改性炭催化剂和未改性的 MC-10 粒状炭催化剂进行对比性 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化试验。对比性 ORP 和尾气中%CO₂ 分布图显示于图 9 中。

实施例 7

按实施例 2 中所述方式制备改性 CP-117 炭催化剂, 但在 800℃下热解

之前仅使 TPP 而非过渡金属/TPP 配合物沉积于炭表面。进行对比性 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化试验,对比该催化剂(命名为 TPP/CP-117)与实施例 2 的 FeTPP/CP-117 改性催化剂和其中使用未改性 CP-117 粒状炭催化剂的对照物的性能。这些试验基本上按实施例 4 中所述方式进行。对比性尾气中 %CO₂ 分布图显示于图 10 中。

实施例 8

基本上按实施例 2 中所述方式制备本发明 FeTPP/CP-117 改性催化剂。将该催化剂在 0.2 重量%盐酸(HCl)中洗涤。酸洗之前和之后进行的金属分析显示金属损失为 62-75%。酸洗后,在 1.91 的 pH 下用实施例 1 中所述方法使 FeTPP/CP-117 改性催化剂在分子氧的还原中经受循环伏安法。反复扫描所得的伏安图显示于图 11 中。电化学数据表明所述酸洗催化剂用于氧还原的电流良好,在 175 和 275mA 之间。虽然酸洗导致 Fe 的损失相当大,但与酸洗前使 FeTPP/CP-117 改性催化剂经受循环伏安法所得的电化学数据相比,酸洗后的 FeTPP/CP-117 改性催化剂用于氧还原的活性没有成比例的损失。

实施例 9

使 Pt 和 Fe 沉积于实施例 2 中制备的 FeTPP/CP-117 改性炭之上以制备含 5 重量%Pt 和 0.5 重量%Fe 促进剂的铁促进的铂/炭催化剂。将该催化剂在 0.2 重量%盐酸(HCl)中洗涤。金属载荷从酸洗前的 5.0 重量%Pt 和 1.9 重量%Fe 变成酸洗后的 3.7 重量%Pt 和 1.2 重量%Fe,再次显示金属损失相当大。酸洗后,在 1.92 的 pH 下用实施例 1 中所述方法使 PtFe/FeTPP/CP-117 改性催化剂在分子氧的还原中经受循环伏安法。反复扫描所得的伏安图显示于图 12 中。电化学数据显示前两次循环中 O₂ 还原电流为 50mA,后续循环中升至 175mA。

实施例 10

通过按实施例 1 中所述方法在炭主体上提供 Fe/N 组合物使按 US4 696 772 制备的 MC-10 粒状炭催化剂改性。用前面和 US6 417 133 中所述贵金属/炭催化剂制备方法,使铂和铁促进剂沉积于改性 MC-10 炭载体之上。

所述担载于 Fe/N 改性炭上的 Fe 促进的 Pt 催化剂包含约 5 重量%贵金属和约 0.5 重量%铁促进剂。Pt 和 Fe 沉积后,使该催化剂在含 7% H_2 的氮气中于 800℃热解 2 小时。

将一部分热解的 Pt/Fe/改性炭催化剂(1.38g)和含 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸(PMIDA)(50g, 10%重)的水溶液(448ml)装入 1 升反应器。将该混合物在氮气下加热至 100℃,然后以 2.111g mol/kg-hr 的速率向该混合物中引入分子氧气体。启动氧气流后 6 分钟、10 分钟、15 分钟、19 分钟和 22 分钟时采集反应物试样。分析这些试样的 N-(磷酰甲基)甘氨酸(草甘膦)、N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸(PMIDA)、甲醛(CH_2O)、甲酸(HCO_2H)、N-甲基-N-(磷酰甲基)甘氨酸(NMG)、磷酸根离子(PO_4)和氨甲基磷酸(AMPA)+N-甲基氨甲基磷酸(MAMPA)的含量。

从分析数据计算相继试样对之间产生的总 C_1 化合物、试样之间氧化的总 C_1 化合物、试样之间氧化的甲酸、试样之间氧化的甲醛、试样之间总的氧需要量、试样之间平均耗氧速度、试样之间 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化的平均速率、试样之间甲醛氧化的平均速率、试样之间操作过程中反应器尾气中 CO_2 的平均比例、试样之间甲醛氧化的综合平均 Arrhenius 常数、试样之间甲酸氧化的综合平均 Arrhenius 常数。结果示于表 5 中,还包括第二(10 分钟)和第三(15 分钟)试样之间、及第三和第四(19 分钟)试样之间磷和氮物料平衡的计算。

表 5

平均	0-试样 1 6 分钟	试样 1-2 10 分钟	试样 2-3 15 分钟	试样 3-4 19 分钟	试样 4-5 22 分钟	试样 5-6 分钟	试样 6-7 分钟	直至~EP 19 分钟
氧化的 C ₁ 's/产生的 C ₁ 's(%)	43.01	36.03	59.32	89.33	88086.24	—	—	56.34
氧化的 HCO ₂ H/氧化的 CH ₂ O(%)	65.79	62.38	76.33	89.13	141.31	—	—	75.56
总的 O ₂ 需要量 (gmol/hr)	0.80	0.52	0.83	0.83	0.29	—	—	0.78
rO ₂ (gmol/kgm-hr)	1.60	1.04	1.65	1.66	0.58	—	—	1.56
r(PMIDA) (gmol/kgm-hr)	1.53	1.08	1.39	1.14	0.00	—	0.00	1.36
r(CH ₂ O) (gmol/kgm-hr)	1.00	0.62	1.08	1.14	0.46	—	—	1.01
r(HCO ₂ H) (gmol/kgm-hr)	0.6	0.39	0.83	1.02	0.66	—	—	0.76
CO ₂ 计算量(%尾气中)	81.11%	57.94%	82.96%	82.65%	30.12%	—	—	79.52%
k(CH ₂ O)(1/hr)	28.1928	8.4980	10.7479	10.4666	4.9688	—	—	9.2529
k(HCO ₂ H)(1/hr)	28.6996	9.6943	12.8734	13.2620	8.9875	—	—	9.7643
P&N 平衡(出/进)			97.5989	97.8332	95.2785			95.3597

实施例 11

用按实施例 10 中所述方式制备的催化剂，按实施例 10 中所述方式进行 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸至 N-(磷酰甲基)甘氨酸的氧化，但所加水溶液包含 60g(12%重量)而非 50g(10%重量)的 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸。按实施例 10 所述方式进行采样和计算，得到表 6 中所示结果。

实施例 12

用实施例 11 中所述方法使 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸氧化成 N-(磷酰甲基)甘氨酸。按实施例 10 中所述方式制备催化剂，但最终的热解在 850℃而非 800℃下进行。按实施例 10 中所述方式进行采样和计算，得到表 7 中所示结果。

对比例 A

为进行对比，按实施例 11 中所述方式进行另一氧化试验，但所用催化剂是按 Chou 的 US4 696 772 制备的未改性 MC-10 粒状炭催化剂。按实施例 10 中所述方式进行采样和计算，得到表 8 中所示结果。

表 6

平均	0-试样 1 5 分钟	试样 1-2 10 分钟	试样 2-3 15 分钟	试样 3-4 20 分钟	试样 4-5 27 分钟	试样 5-6 分钟	试样 6-7 分钟	直至~EP 24 分钟
氧化的 C ₁ 's/产生的 C ₁ 's(%)	31.48	39.66	57.10	84.30	267.18	—	—	56.19
氧化的 HCO ₂ H/氧化的 CH ₂ O(%)	60.48	61.14	72.65	90.84	113.71	—	—	75.68
总的 O ₂ 需要量 (gmol/hr)	0.72	0.73	0.87	0.95	0.40	—	—	0.74
r(O ₂) (gmol/kgm-hr)	1.45	1.47	1.75	1.90	0.81	—	—	1.49
r(PMIDA) (gmol/kgm-hr)	1.57	1.43	1.48	1.37	0.26	—	0.00	1.29
r(CH ₂ O) (gmol/kgm-hr)	0.82	0.93	1.16	1.27	0.61	—	—	0.96
r(HCO ₂ H) (gmol/kgm-hr)	0.50	0.57	0.84	1.15	0.69	—	—	0.73
CO ₂ 计算量(%尾气中)	75.67%	75.71%	86.47%	92.20%	42.15%	—	—	76.49%
k(CH ₂ O)(1/hr)	19.4494	10.2145	9.4947	9.2816	5.4317	—	—	7.2092
k(HCO ₂ H)(1/hr)	27.4077	12.0496	11.2915	12.7952	7.9788	—	—	7.7793
P&N 平衡(出/进)			87.4567	101.2419	99.0351			97.4716

表 7

平均	0-试样 1 5 分钟	试样 1-2 10 分钟	试样 2-3 15 分钟	试样 3-4 20 分钟	试样 4-5 25 分钟	试样 5-6 分钟	试样 6-7 分钟	直至~EP 22 分钟
氧化的 C ₁ 's/产生的 C ₁ 's(%)	21.28	26.68	51.57	68.05	962.54	—	—	44.72
氧化的 HCO ₂ H/氧化的 CH ₂ O(%)	48.12	45.27	68.92	79.36	137.62	—	—	65.95
总的 O ₂ 需要量 (gmol/hr)	0.69	0.76	0.90	0.81	0.36	—	—	0.75
r(O ₂) (gmol/kgm-hr)	1.38	1.53	1.81	1.62	0.72	—	—	1.50
r(PMIDA) (gmol/kgm-hr)	1.66	1.65	1.60	1.27	0.08	—	0.00	1.41
r(CH ₂ O) (gmol/kgm-hr)	0.73	0.97	1.19	1.09	0.55	—	—	0.96
r(HCO ₂ H) (gmol/kgm-hr)	0.35	0.44	0.82	0.87	0.75	—	—	0.63
CO ₂ 计算量(%尾气中)	73.29%	78.28%	88.95%	81.35%	37.37%	—	—	76.96%
k(CH ₂ O)(1/hr)	14.1961	8.4482	7.6563	6.1607	3.4994	—	—	5.7473
k(HCO ₂ H)(1/hr)	16.6133	7.1583	8.5058	7.2455	6.5757	—	—	5.2814
P&N 平衡(出/进)				102.0112	99.3144			98.3704

表 8

平均	0-试样 1 5 分钟	试样 1-2 10 分钟	试样 2-3 20 分钟	试样 3-4 26 分钟	试样 4-5 32 分钟	试样 5-6 40 分钟	试样 6-7 分钟	直至~EP 34 分钟
氧化的 C ₁ 's/产生的 C ₁ 's(%)	18.80	16.61	42.87	49.98	94.09	205.16	—	43.91
氧化的 HCO ₂ H/氧化的 CH ₂ O(%)	40.14	28.08	48.85	54.31	88.91	105.68	—	55.75
总的 O ₂ 需要量 (gmol/hr)	0.47	0.53	0.54	0.50	0.47	0.28	—	0.51
r(O ₂) (gmol/kgm-hr)	0.94	1.06	1.08	0.99	0.95	0.56	—	1.02
r(PMIDA) (gmol/kgm-hr)	1.13	1.21	0.94	0.82	0.63	0.22	0.00	0.91
r(CH ₂ O) (gmol/kgm-hr)	0.53	0.71	0.82	0.75	0.67	0.42	—	0.72
r(HCO ₂ H) (gmol/kgm-hr)	0.21	0.20	0.40	0.41	0.59	0.44	—	0.40
CO ₂ 计算量(%尾气中)	53.43%	57.32%	56.59%	52.36%	51.23%	29.73%	—	54.56%
k(CH ₂ O)(1/hr)	15.7754	9.1884	7.9078	6.5684	5.8229	4.4041	—	6.5437
k(HCO ₂ H)(1/hr)	12.0122	3.6380	3.4582	2.5195	3.3144	2.4715	—	2.2232
P&N 平衡(出/进)				99.7028	99.2844	100.0640		97.6328

此例的结果与实施例 10 至 12 的催化氧化反应中所得结果对比可见：本发明催化剂比其中炭载体未被改性以在炭上形成过渡金属/氮组合物的相同催化剂更有效地使氧还原。可进一步推断本发明催化剂包含通过热解处理形成的对氧还原特别有效的部位，而且此部位包含氮、过渡金属、或氮和过渡金属的组合。总之，这些形成的催化还原部位比按本发明改性之前炭载体的催化还原部位更有效地使氧还原。所述改性催化剂确实包含许多用于氧还原的活性明显比改性之前炭载体的任何部位更高的还原部位。

本发明不限于上述实施方案，可做各种修改。以上优选实施方案（包括实施例）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，使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

关于本说明书(包括后面的权利要求书)中词语包含或包括的使用，除非另有说明，这些词语都应解释为包括一切在内的，而非排他性的，而且在解释整个说明书中都应如此解释这些词语。

图1

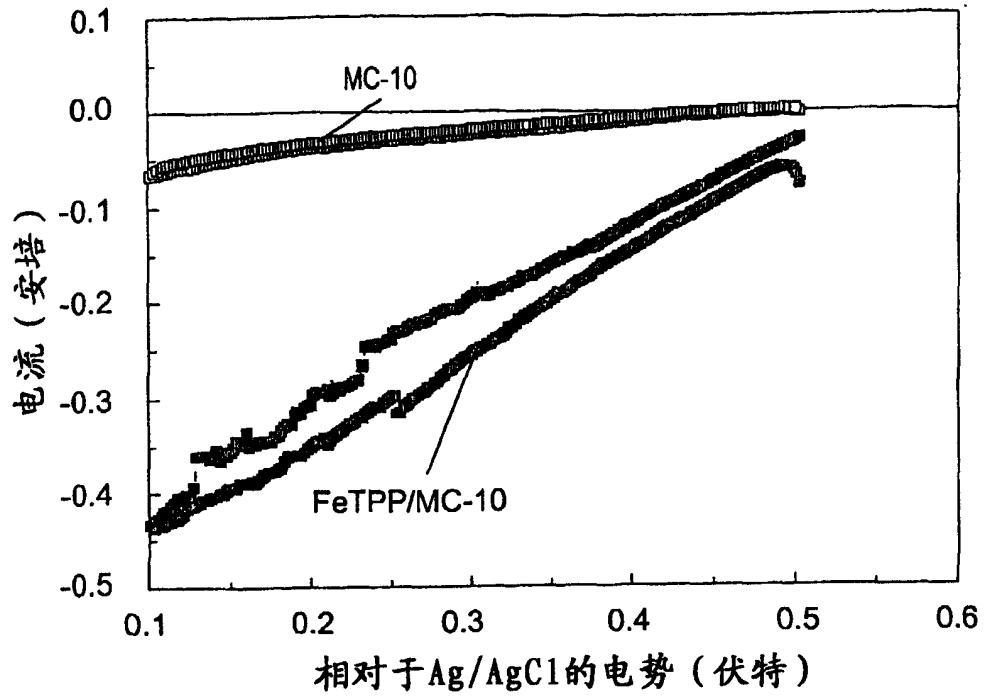


图2

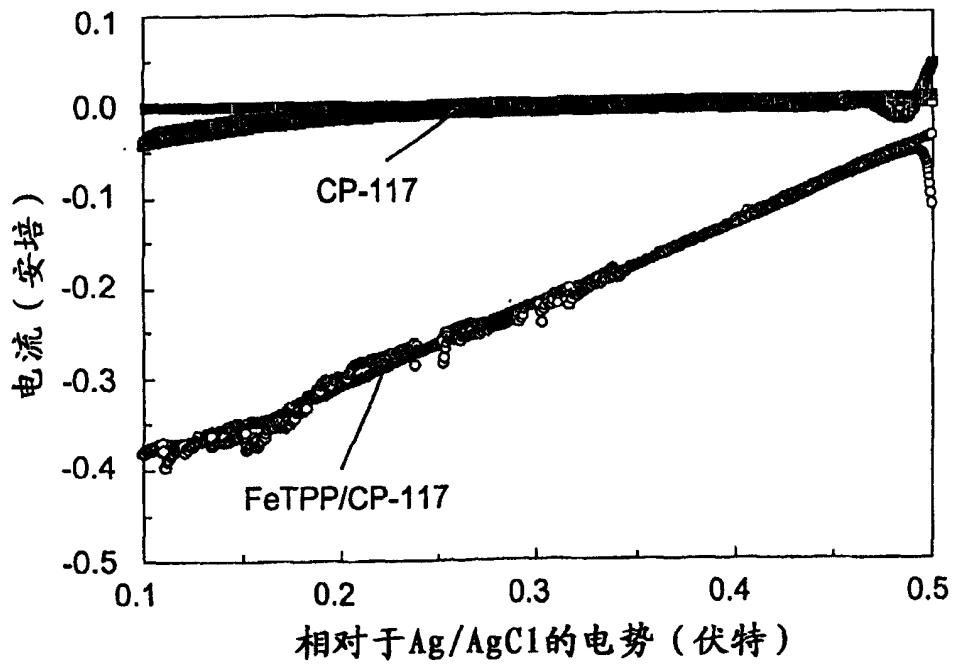
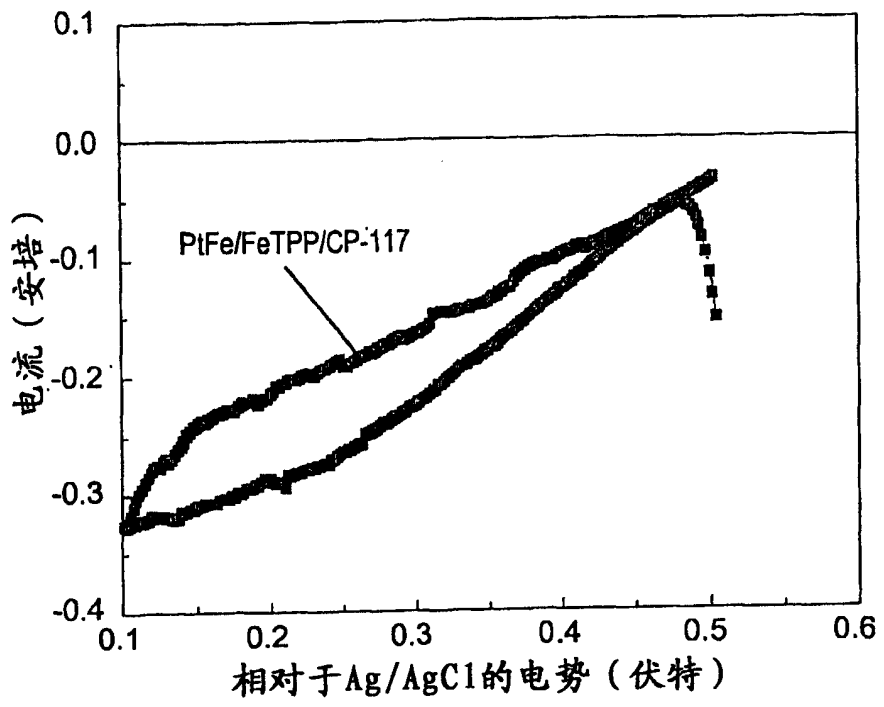


图3



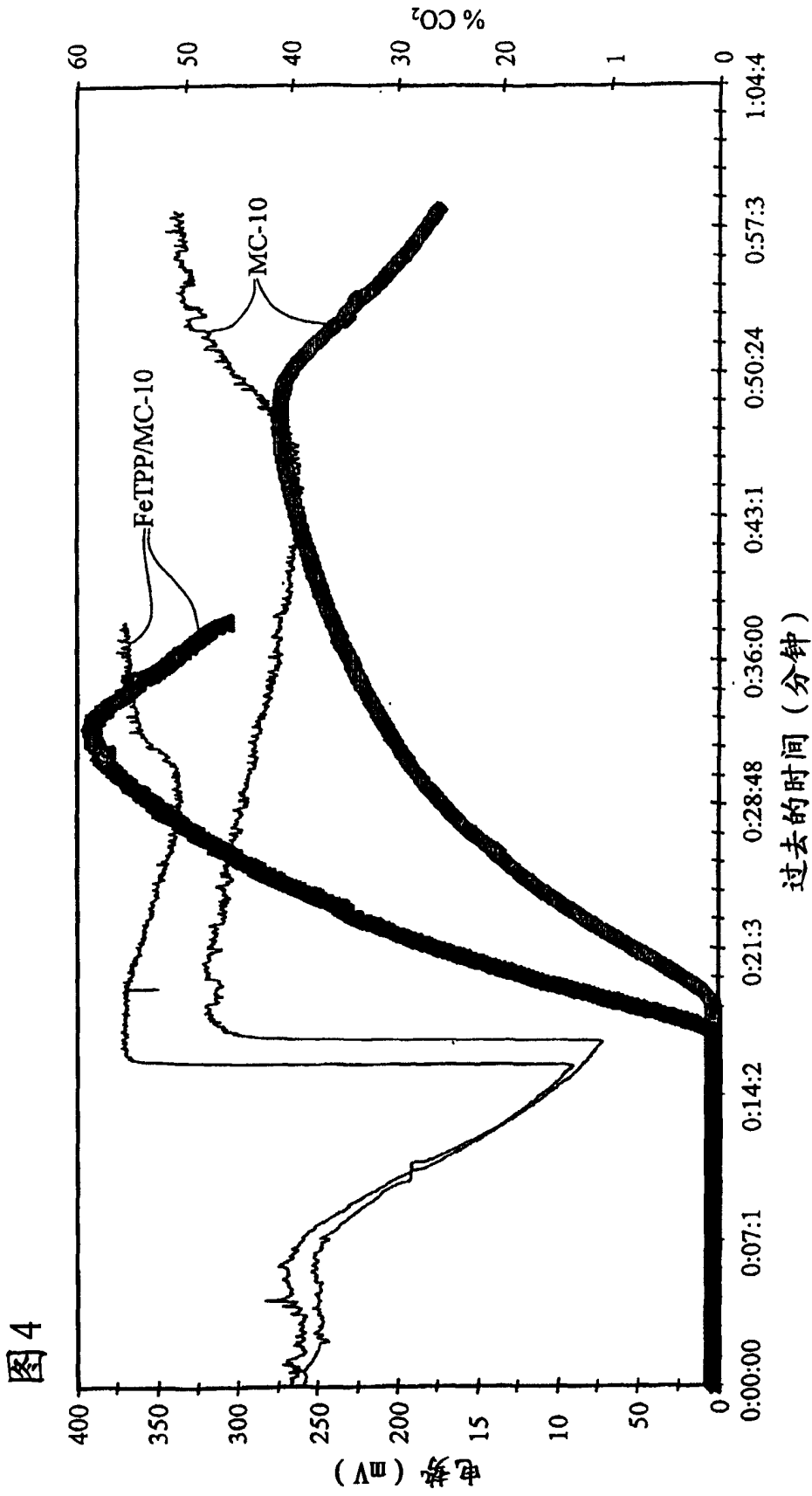
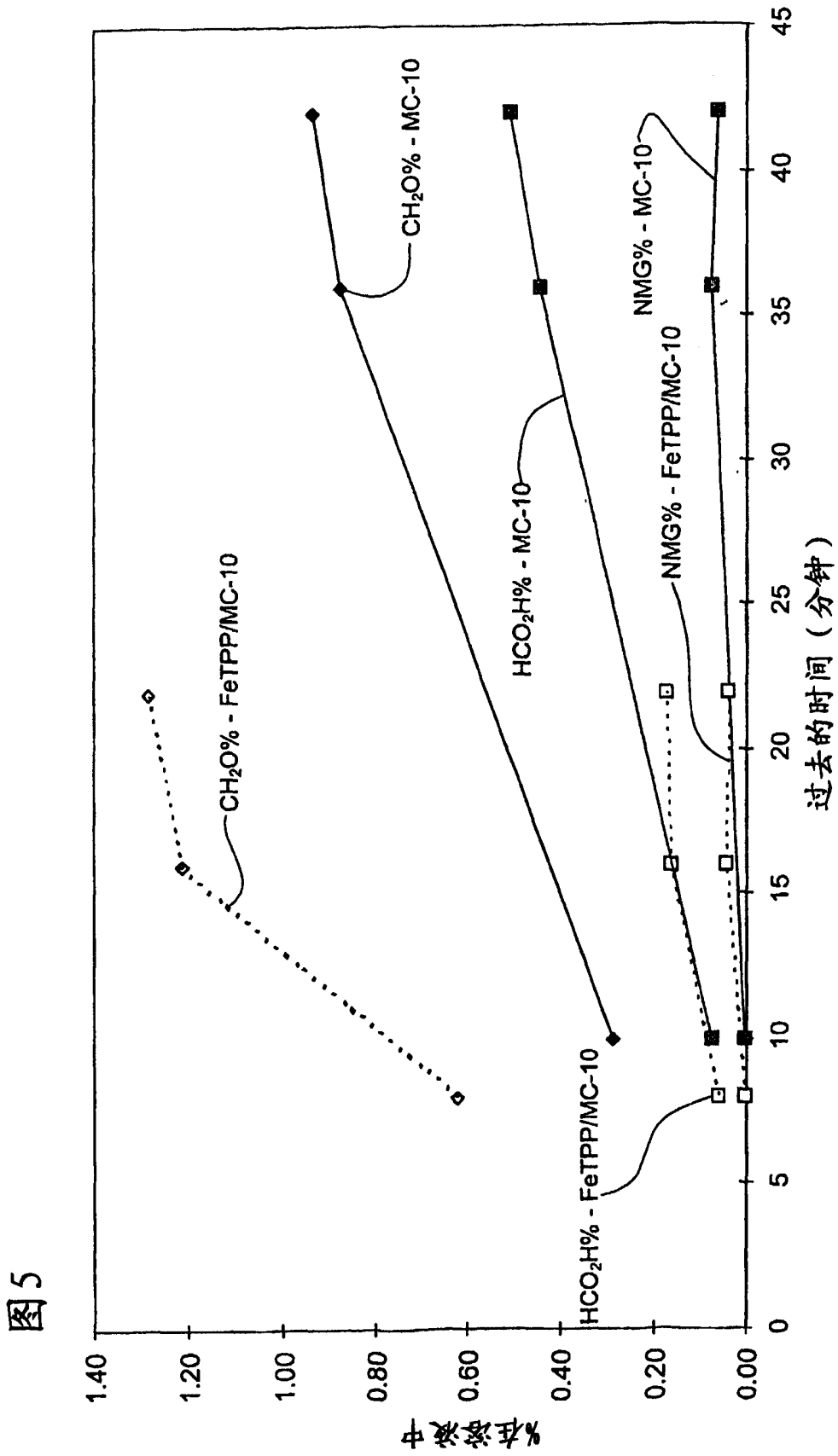
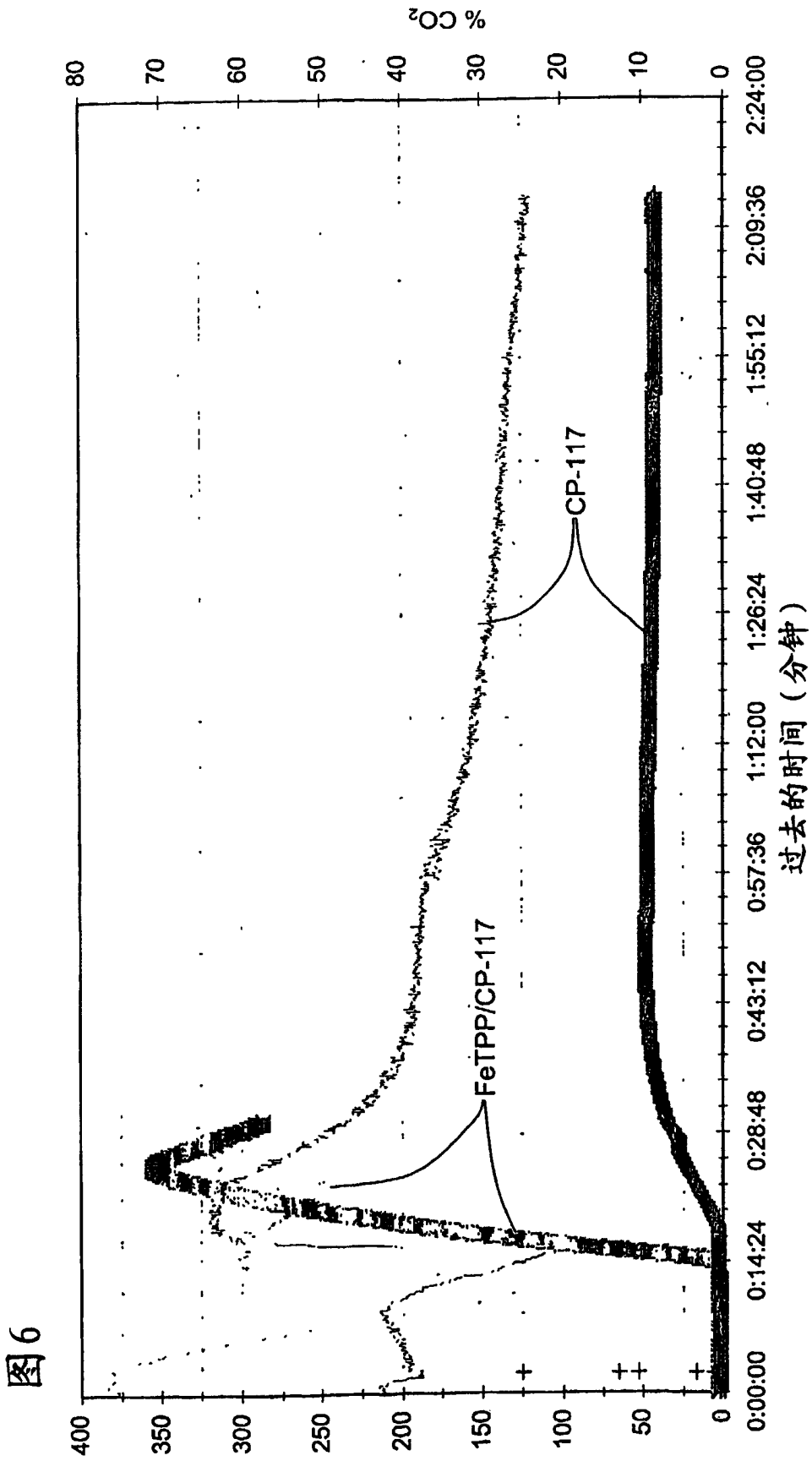
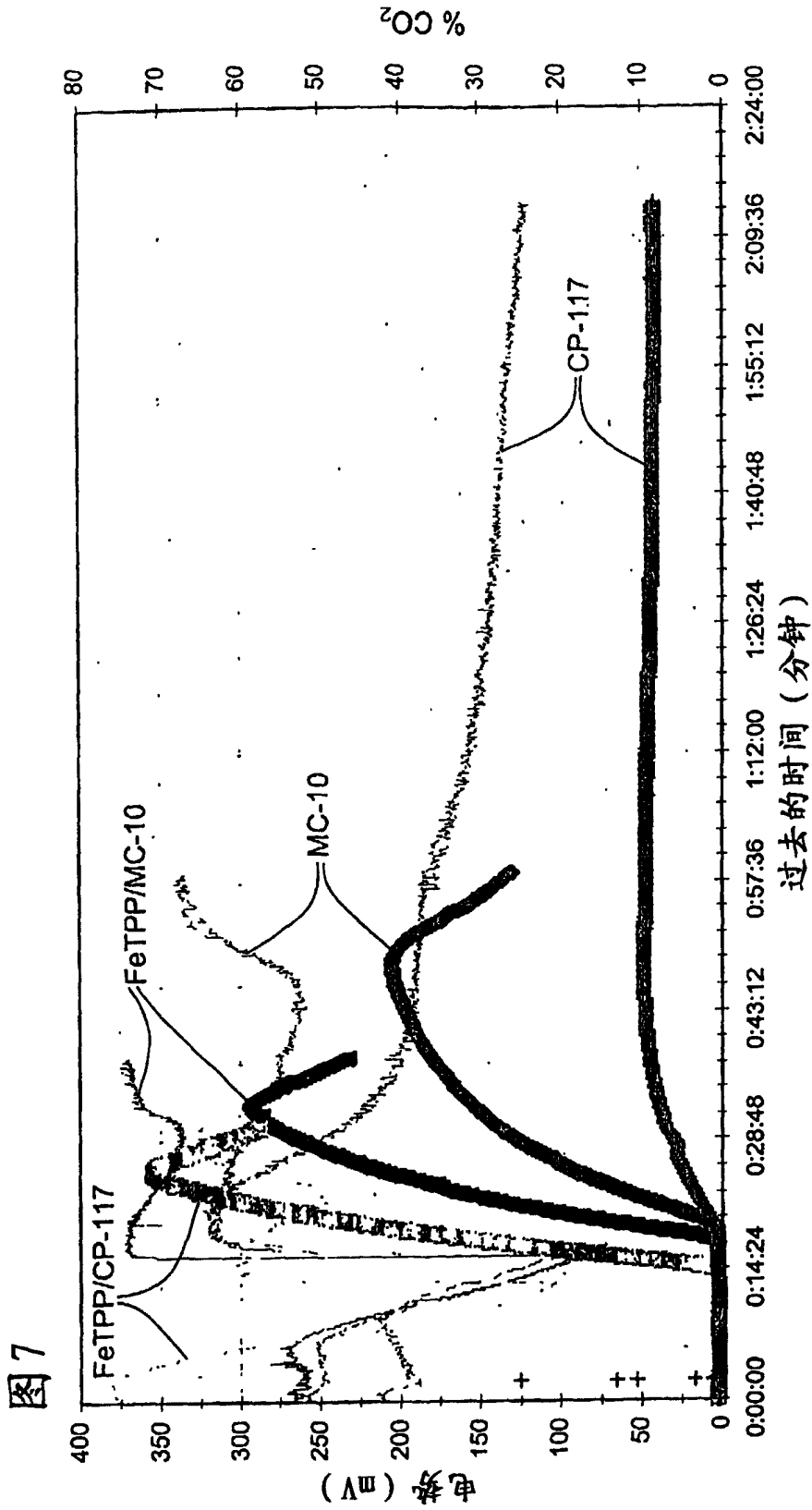
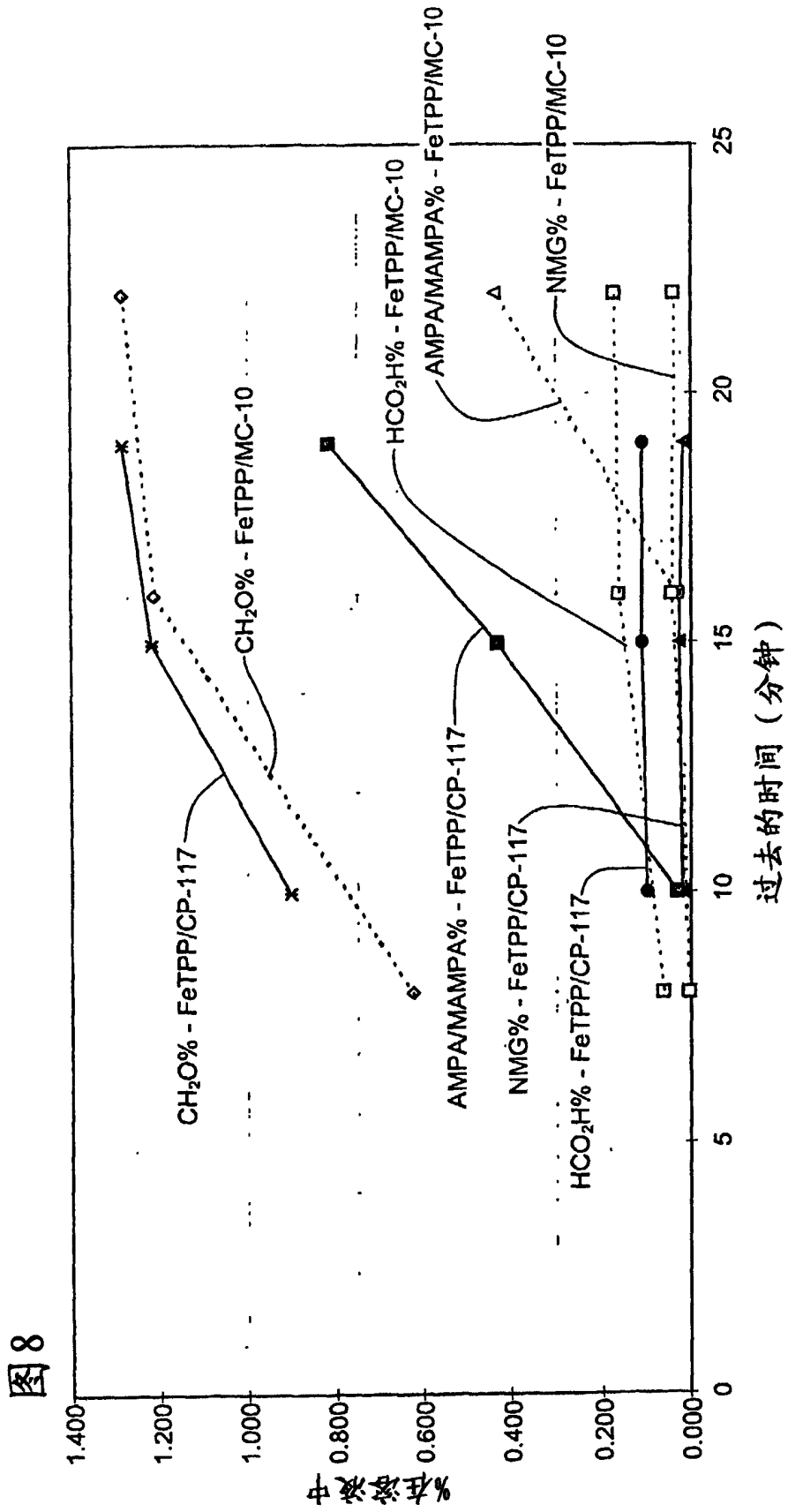


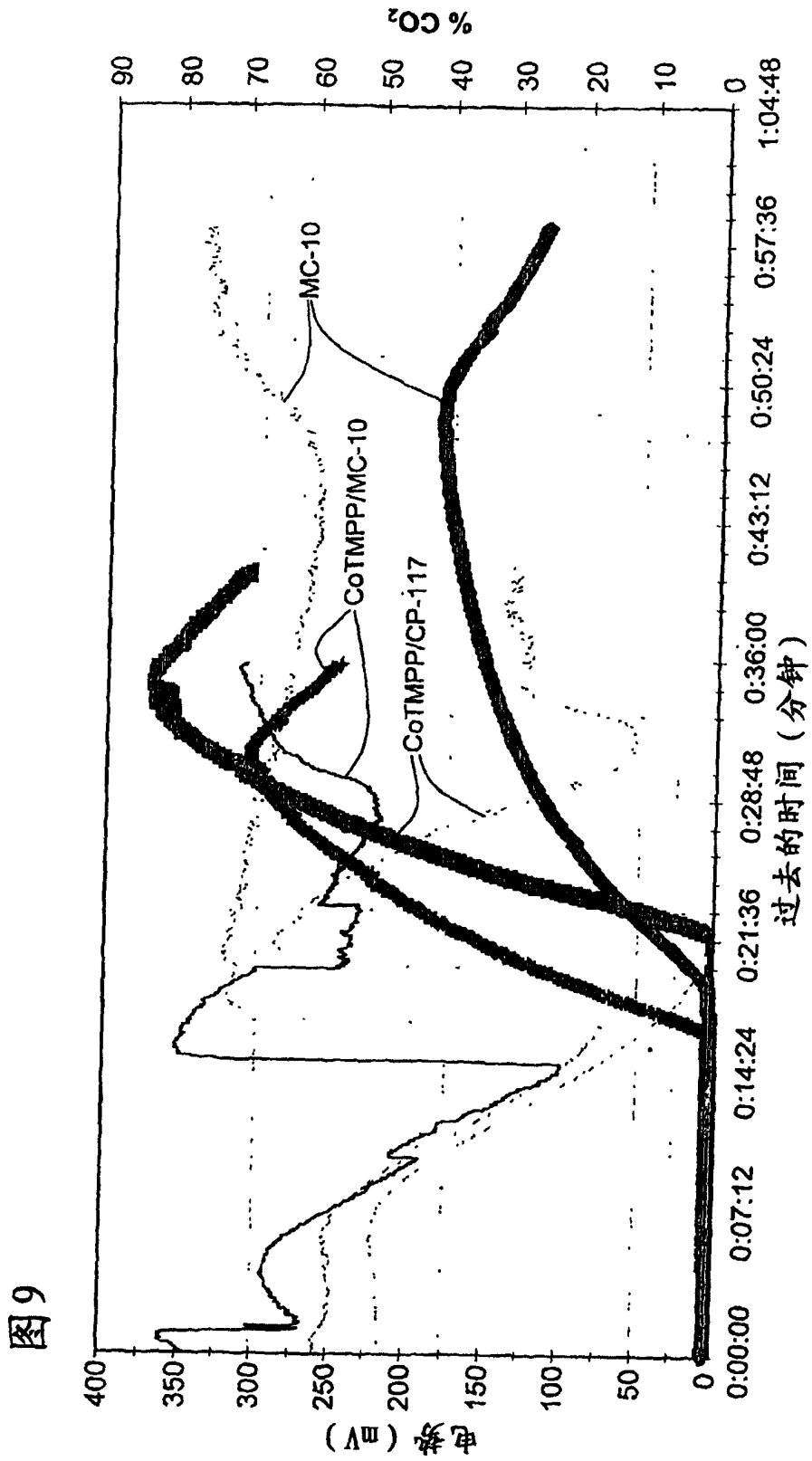
图4

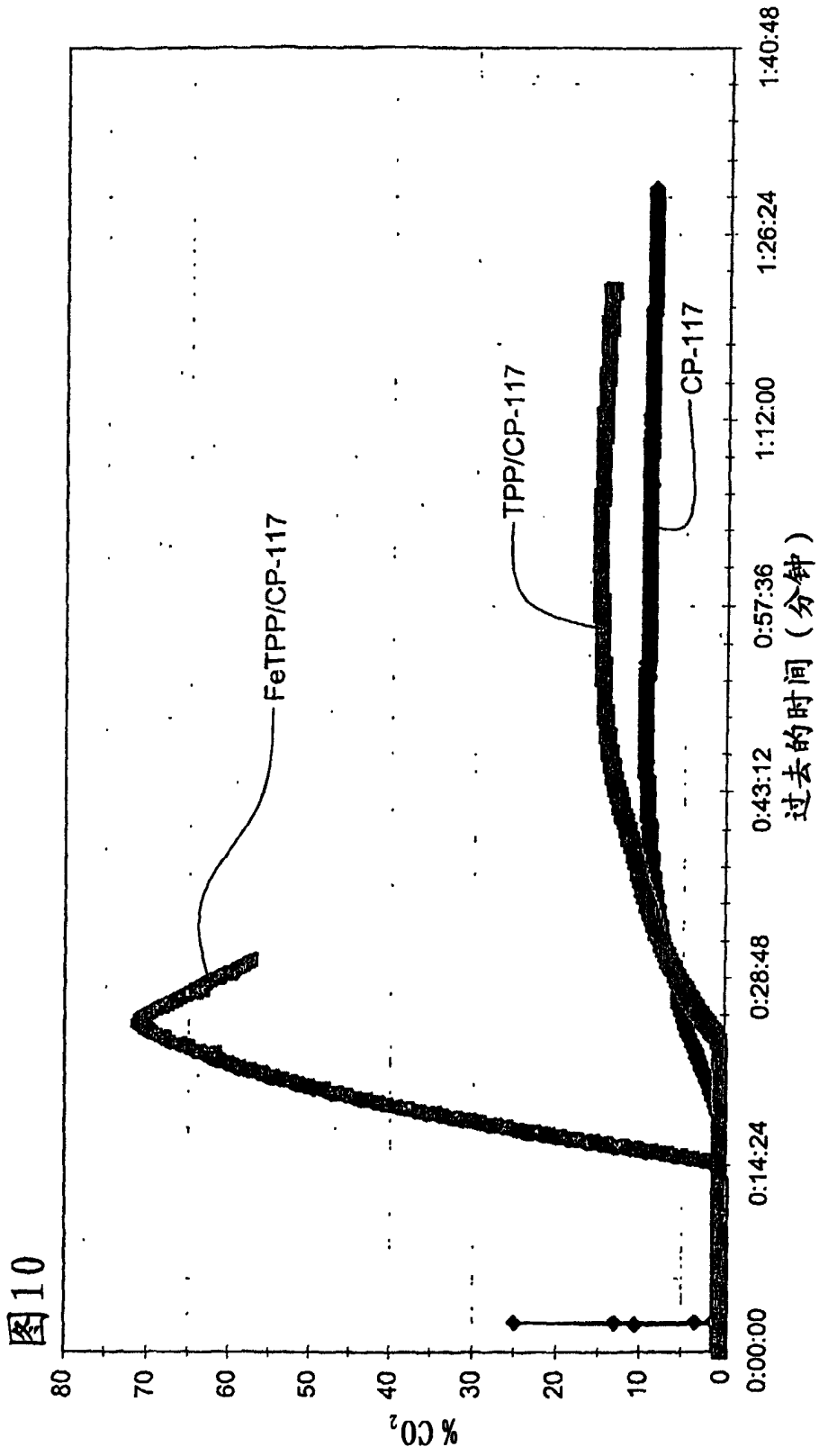


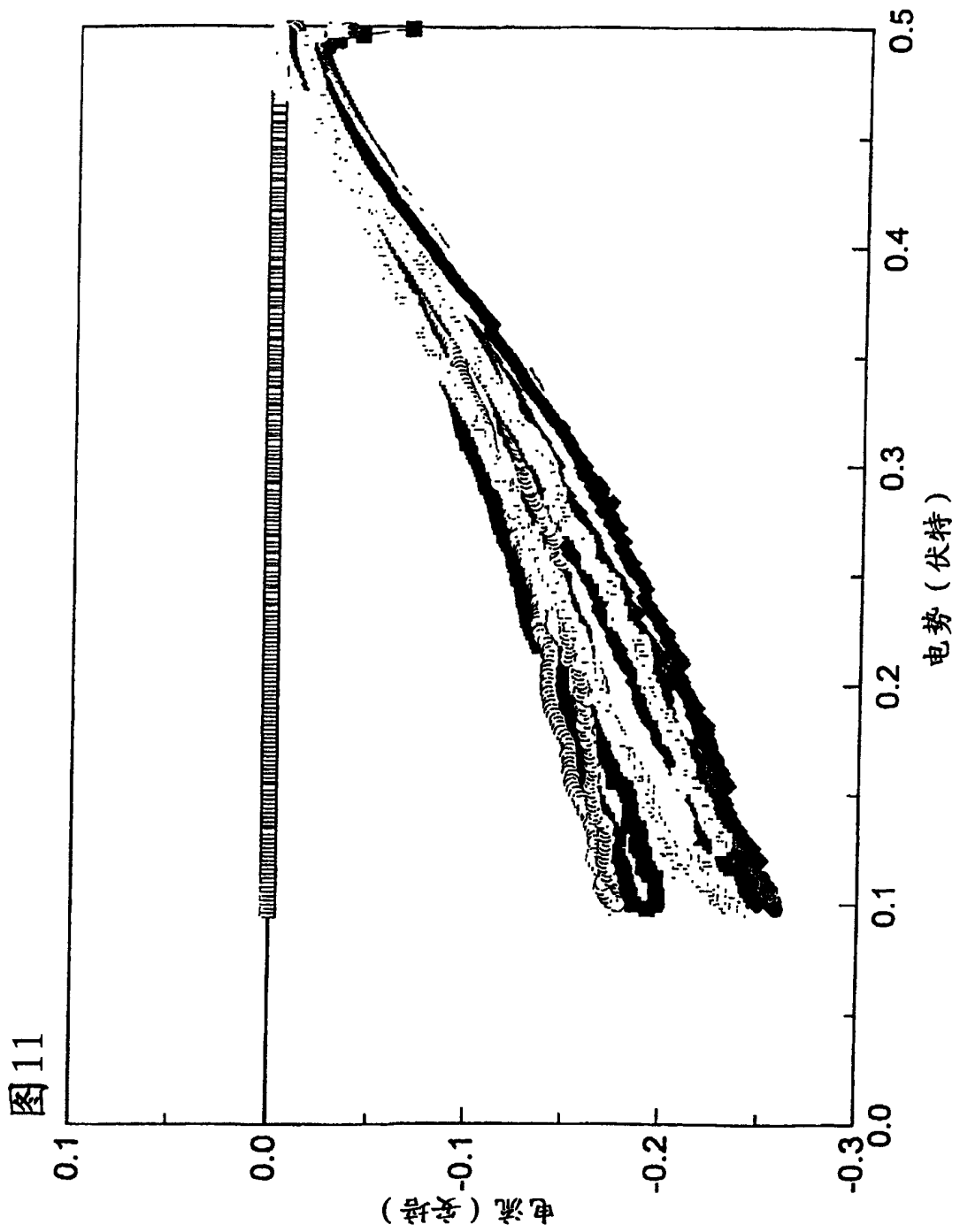


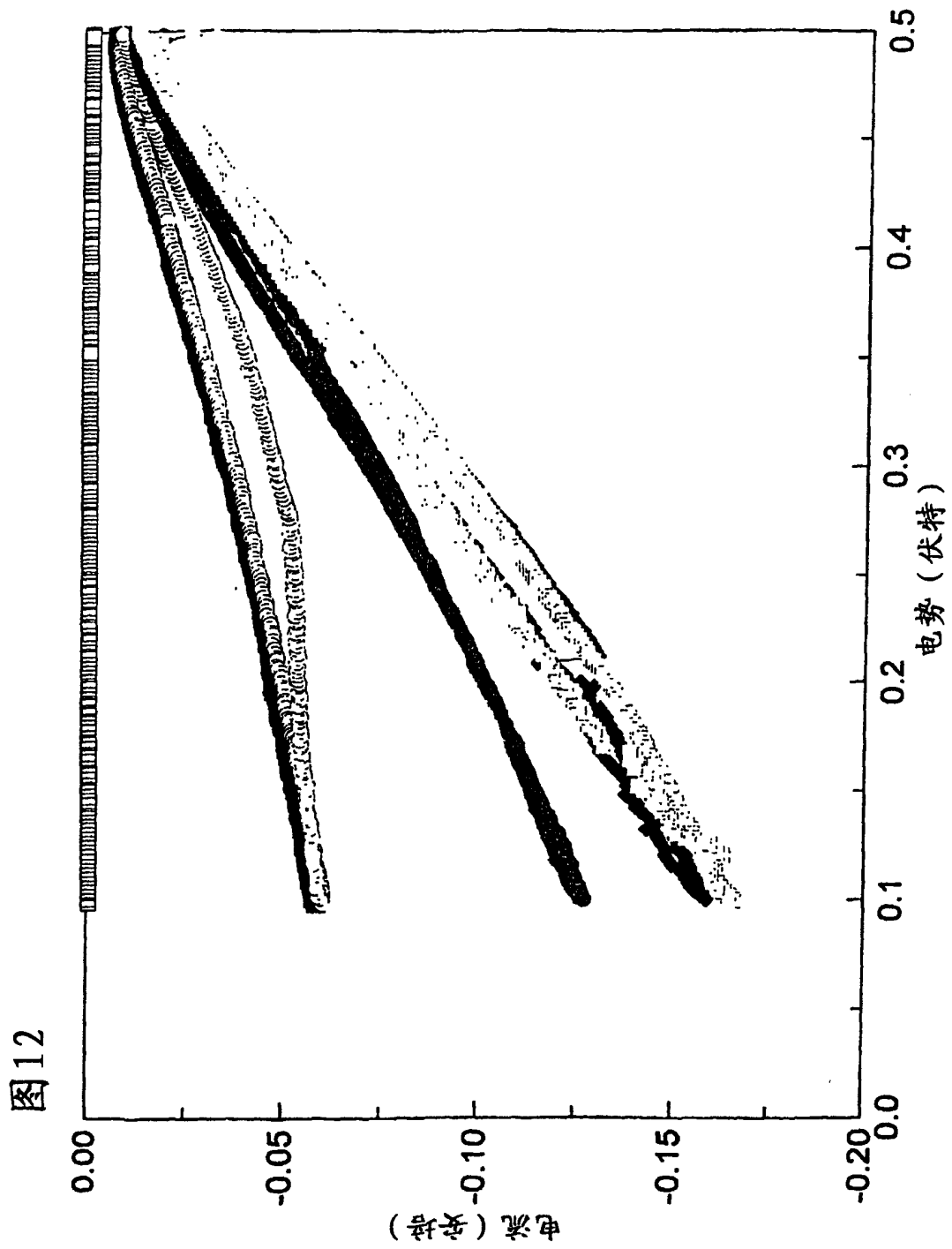


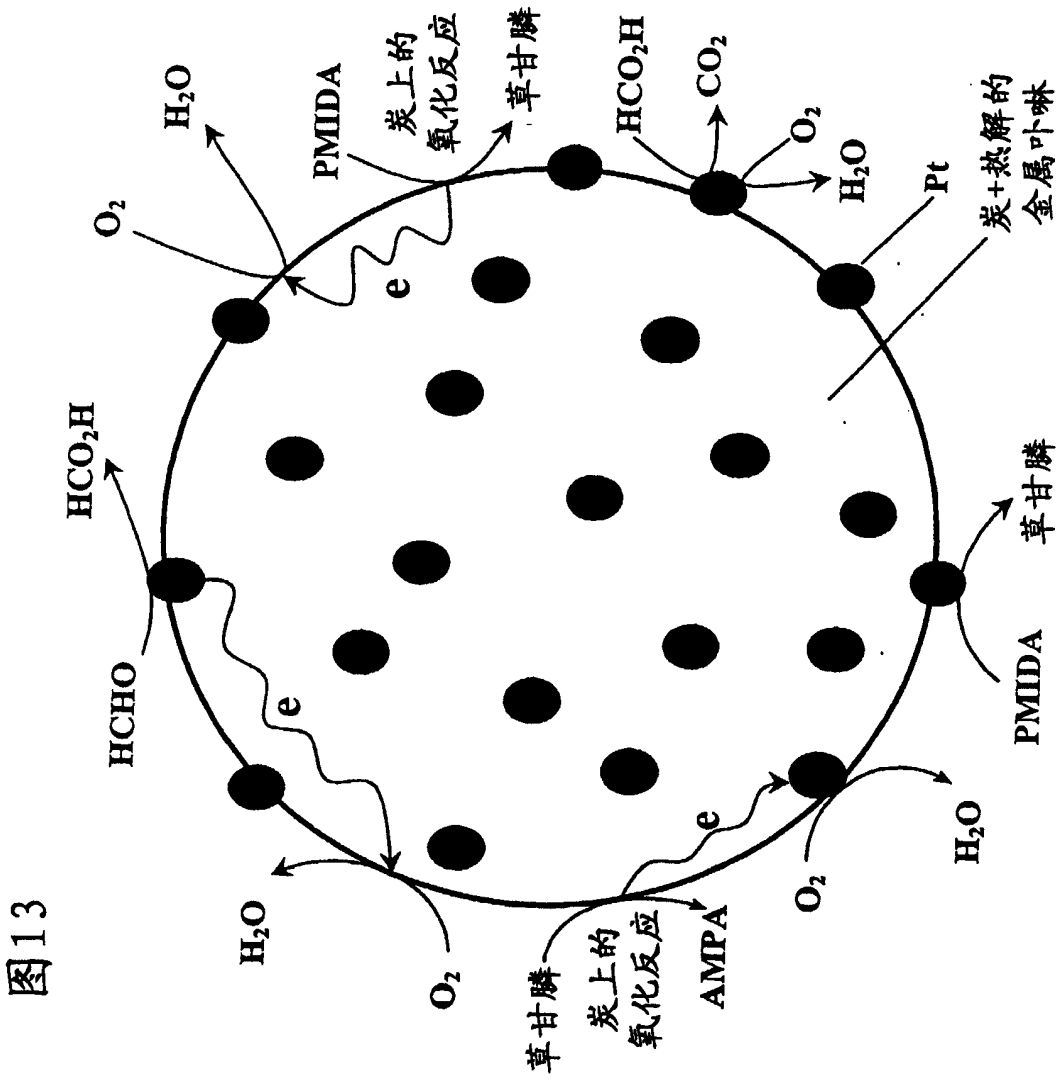












1. 一种氧化催化剂, 包括沉积于改性炭载体之上的贵金属, 所述改性炭载体包括在其上有过渡金属和氮的炭载体, 所述过渡金属选自铁和钴。

2. 权利要求 1 的氧化催化剂, 其中所述改性载体包括具有与之键合的过渡金属和氮的炭载体。

3. 权利要求 2 的氧化催化剂, 包括与所述炭载体键合的过渡金属/氮组合物。

4. 权利要求 3 的氧化催化剂, 其中所述贵金属选自铂、钯、铑、铈、钨、钼及其混合物。

5. 权利要求 3 的氧化催化剂, 其中所述贵金属为铂。

6. 权利要求 3 的氧化催化剂, 其中沉积于改性炭载体表面的贵金属的浓度为所述催化剂的约 2.5-10 重量%。

7. 权利要求 3 的氧化催化剂, 其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

8. 权利要求 3 的氧化催化剂, 其中所述过渡金属/氮组合物构成用于催化氧化还原反应的活性相。

9. 权利要求 8 的氧化催化剂, 其中所述活性相能催化分子氧的还原。

10. 权利要求 3 的氧化催化剂, 包括粒状炭载体。

11. 权利要求 10 的氧化催化剂, 其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴, 所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的至少约 0.2 重量%。

12. 权利要求 11 的氧化催化剂, 其中所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的约 0.4-6 重量%。

13. 权利要求 10 的氧化催化剂, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的至少约 0.1 重量%, 所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约 0.01 重量%。

14. 权利要求 13 的氧化催化剂, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡

金属/氮组合物,使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.1-10 重量%,所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.01-10 重量%。

15. 权利要求 14 的氧化催化剂,其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物,使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.25-7 重量%,所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.1-7 重量%。

16. 权利要求 15 的氧化催化剂,其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物,使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.5-5 重量%,所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 1-5 重量%。

17. 权利要求 15 的氧化催化剂,其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物,使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.2-3 重量%,所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.2-3 重量%。

18. 权利要求 13 的氧化催化剂,其中所述过渡金属/氮组合物基本上均匀分布在炭粒子内。

19. 权利要求 13 的氧化催化剂,其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

20. 权利要求 19 的氧化催化剂,其中所述过渡金属/氮组合物包括 ϵ -Fe₃N。

21. 权利要求 20 的氧化催化剂,其中所述过渡金属/氮组合物还包括选自氧化铁、碳化铁和金属铁的铁源。

22. 权利要求 10 的氧化催化剂,其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁和超顺磁性铁。

23. 权利要求 22 的氧化催化剂,其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物包含约 30-70 重量%的 ξ -Fe₃N 和约 5-20 重量%的超顺磁性铁。

24. 权利要求 23 的氧化催化剂, 其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含选自氧化铁(III)粒子、 α -铁、分离的铁原子及其混合物的其它铁物质。

25. 权利要求 24 的氧化催化剂, 其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含约 20-30 重量%氧化铁(III)粒子、约 15-25 重量% α -铁和约 10-20 重量%分离的铁原子。

26. 权利要求 10 的氧化催化剂, 其中所述过渡金属/氮组合物中过渡金属与氮的原子比为约 1: 4 至约 3: 1。

27. 权利要求 3 的氧化催化剂, 其中所述改性载体能使分子氧还原, 特征在于在由 0.1M H_3PO_4 组成的电解介质中在 70 $^{\circ}C$ 下进行的循环伏安法氧还原中, 在参比条件下显示出比未处理炭载体增大的还原电流, 其中用所述催化剂作电极, 相对于 Ag/AgCl 电极在+0.1 至+0.5 伏范围内循环。

28. 权利要求 3 的氧化催化剂, 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 $^{\circ}C$ 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之前, 在氮气氛中以约 10 $^{\circ}C$ /分钟的速率从约 20 $^{\circ}C$ 加热至约 900 $^{\circ}C$ 和然后在约 900 $^{\circ}C$ 保持约 30 分钟时, 产生低于 1.2mmol 一氧化碳/g 催化剂。

29. 权利要求 3 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 $^{\circ}C$ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后使所述催化剂暴露于氧化剂之前, 通过 X-射线光电子光谱法测量, 所述催化剂具有表面碳原子与氧原子之比为至少约 30: 1。

30. 权利要求 29 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 $^{\circ}C$ 的温度下加热约 1 小时之后且在所述氢气氛中加热后使所述催化剂暴露于氧化剂之前, 所述催化剂具有表面氧原子与贵金属原子之比小于 7: 1。

31. 一种氧化还原催化剂的制备方法, 所述方法包括:

使铁或钴源和氮源在炭载体表面上热解以提供在其上有铁或钴和氮的改性炭载体; 和

然后使贵金属沉积于改性炭载体之上。

32. 权利要求 31 的方法, 其中所述铁或钴源和所述氮源是包括含氮有机配体的铁或钴配位配合物。

33. 权利要求 31 的方法, 其中所述热解在约 400-1200℃ 的温度下进行。

34. 权利要求 31 的方法, 其中所述热解在约 600-1100℃ 温度下进行。

35. 权利要求 31 的方法, 其中所述热解在约 1000℃ 的温度下进行。

36. 权利要求 32 的方法, 其中所述含氮有机配体包括五或六元含氮杂环。

37. 权利要求 32 的方法, 其中所述含氮有机配体选自卟啉、卟啉衍生物、聚丙烯腈、酞菁、吡咯、取代的吡咯、聚吡咯、吡啶、取代的吡啶、联吡啶、咪唑、取代的咪唑、嘧啶、取代的嘧啶、乙腈、邻苯二胺、Salen 配体、对苯二胺和 Cyclams。

38. 权利要求 32 的方法, 其中所述配位配合物的配体包括卟啉或卟啉衍生物。

39. 权利要求 38 的方法, 其中所述配位配合物包括四苯基卟啉合铁或四苯基卟啉合钴。

40. 权利要求 32 的方法, 其中通过使铁或钴配位配合物沉积于粒状炭载体之上和然后使所述配合物在所述载体上热解来制备所述催化剂。

41. 权利要求 40 的方法, 其中所述铁或钴配位配合物以这样的比例沉积于所述炭载体之上, 使得所述载体上有约 0.1-10 重量% 铁或钴。

42. 权利要求 31 的方法, 其中包括含氮阴离子的铁或钴盐构成所述铁或钴源和所述氮源。

43. 权利要求 31 的方法, 其中所述热解在包含气相氮源的热解区进行。

44. 权利要求 43 的方法, 其中使所述气相氮源的气流通过热解区。

45. 权利要求 44 的方法, 其中所述方法还包括:

使铁或钴的氧化物或盐沉积于所述炭载体之上;

使所述铁或钴盐或氧化物在所述炭载体上与还原气在至少约 500℃ 的

温度下接触; 和

然后在所述热解区在至少 800°C 的温度下使所述载体与所述气相氮源接触。

46. 权利要求 44 的方法, 其中所述气相氮源是选自氨、挥发性胺和挥发性腈的化合物。

47. 权利要求 46 的方法, 其中所述气相氮源是选自氨、乙二胺、异丙胺、二甲胺、乙腈和丙腈的化合物。

48. 权利要求 31 的方法, 其中使铁或钴盐与选自卟啉、卟啉衍生物、聚丙烯腈、酞菁、吡咯、取代的吡咯、聚吡咯、吡啶、取代的吡啶、联吡啶、咪唑、取代的咪唑、嘧啶、取代的嘧啶、乙腈、邻苯二胺、Salen 配体、对苯二胺和 Cyclams 的含氮组合物一起热解。

49. 权利要求 31 的方法, 其中在沉积所述贵金属之前, 所述改性炭载体能使分子氧还原, 特征在于在由 0.1M H_3PO_4 组成的电解介质中在 70°C 下进行的循环伏安法氧还原中, 在参比条件下显示出比未处理炭载体增大的还原电流, 其中用所述催化剂作电极, 相对于 Ag/AgCl 电极在 +0.1 至 +0.5 伏范围内循环。

50. 权利要求 31 的方法, 其中所述方法还包括沉积贵金属之后在至少约 400°C 的温度下加热所述改性炭载体的表面, 其中沉积贵金属之前, 所述炭载体表面具有这样量的碳和氧, 使得通过 X-射线光电子光谱法测得的表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

51. 权利要求 31 的方法, 其中所述方法还包括使改性炭载体表面暴露于还原环境, 其中沉积贵金属之前, 所述炭载体表面具有这样量的碳和氧, 使得通过 X-射线光电子光谱法测得的表面碳原子与氧原子之比为至少约 20: 1。

52. 一种有机基质的氧化方法, 所述方法包括使所述基质与氧化剂在氧化催化剂存在下接触, 所述氧化催化剂包括沉积于改性炭载体之上的贵金属, 所述改性炭载体上有过渡金属和氮, 所述过渡金属选自铁和钴。

53. 权利要求 52 的方法, 其中所述改性炭载体包括具有与之键合的过

渡金属和氮的炭载体, 所述过渡金属选自铁和钴。

54. 权利要求 53 的方法, 其中所述氧化催化剂包括与所述炭载体键合的过渡金属/氮组合物。

55. 权利要求 54 的方法, 其中所述贵金属选自铂、钯、铑、铱、钽、钼、钨及其混合物。

56. 权利要求 54 的方法, 其中所述贵金属为铂。

57. 权利要求 54 的方法, 其中沉积于改性炭载体表面的贵金属的浓度为所述催化剂的约 2.5-10 重量%。

58. 权利要求 54 的方法, 其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

59. 权利要求 54 的方法, 其中所述过渡金属/氮组合物构成用于催化氧化还原反应的活性相。

60. 权利要求 59 的方法, 其中所述活性相能催化分子氧的还原。

61. 权利要求 54 的方法, 其中所述氧化催化剂包括粒状炭载体。

62. 权利要求 61 的方法, 其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴, 所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的至少约 0.2 重量%。

63. 权利要求 62 的方法, 其中所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的约 0.4-6 重量%。

64. 权利要求 61 的方法, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的至少约 0.1 重量%, 所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约 0.01 重量%。

65. 权利要求 64 的方法, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.1-10 重量%, 所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.01-10 重量%。

66. 权利要求 65 的方法, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催

化剂的约 0.25-7 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.1-7 重量%。

67. 权利要求 66 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.5-5 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 1-5 重量%。

68. 权利要求 66 的方法，其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物，使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.2-3 重量%，所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.2-3 重量%。

69. 权利要求 64 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物基本上均匀分布在炭粒子内。

70. 权利要求 64 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

71. 权利要求 70 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括 ϵ -Fe₃N。

72. 权利要求 71 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物还包括选自氧化铁、碳化铁和金属铁的铁源。

73. 权利要求 61 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁和超顺磁性铁。

74. 权利要求 73 的方法，其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物包含约 30-70 重量% ξ -Fe₃N 和约 5-20 重量%超顺磁性铁。

75. 权利要求 74 的方法，其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含选自氧化铁(III)粒子、 α -铁、分离的铁原子及其混合物的其它铁物质。

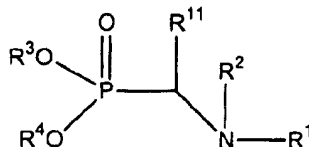
76. 权利要求 75 的方法，其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含约 20-30 重量%氧化铁(III)粒子、约 15-25 重量% α -铁和约 10-20 重量%分离的铁原子。

77. 权利要求 61 的方法，其中所述过渡金属/氮组合物中过渡金属与

氮的原子比为约 1: 4 至约 3: 1。

78. 权利要求 52 的方法, 其中所述基质包括要被氧化成仲胺的叔胺。

79. 权利要求 78 的方法, 其中所述基质对应于具有以下结构的式 I 化合物:



[式 I]

其中 R¹ 选自 R⁵OC(O)CH₂- 和 R⁵OCH₂CH₂-, R² 选自 R⁵OC(O)CH₂-、烃基、取代的烃基、酰基、-CHR⁶PO₃R⁷R⁸ 和 -CHR⁹SO₃R¹⁰, R⁶、R⁹ 和 R¹¹ 选自氢、烷基、卤素和 -NO₂, R³、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸ 和 R¹⁰ 独立地选自氢、烃基、取代的烃基和金属离子。

80. 权利要求 79 的方法, 其中 R¹ 包括 R⁵OC(O)CH₂-, R¹¹ 为氢, R⁵ 选自氢和农业上可接受的阳离子。

81. 权利要求 80 的方法, 其中 R² 选自 R⁵OC(O)CH₂-、酰基、烃基和取代的烃基。

82. 权利要求 78 的方法, 其中所述基质包括 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐。

83. 权利要求 78 的方法, 其中所述催化剂起催化所述叔胺基质的氧化和催化作为所述叔胺基质的氧化副产物产生的甲醛和甲酸的进一步氧化的作用。

84. 一种有机基质的氧化方法, 所述方法包括使所述基质与氧化剂在催化剂存在下接触, 所述催化剂包括在其上有过渡金属/氮组合物的改性炭载体, 所述过渡金属选自铁和钴, 所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或 (Fe+Co) 之和占所述催化剂的至少约 0.1 重量%, 所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约 0.01 重量%。

85. 权利要求 84 的方法, 其中所述催化剂包括与所述改性炭载体键合

的过渡金属/氮组合物。

86. 权利要求 85 的方法, 其中所述过渡金属/氮组合物构成用于催化氧化还原反应的活性相。

87. 权利要求 86 的方法, 其中所述活性相能催化分子氧的还原。

88. 权利要求 85 的方法, 其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

89. 权利要求 85 的方法, 其中所述氧化催化剂包括粒状炭载体。

90. 权利要求 89 的方法, 其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴, 所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的至少约 0.2 重量%。

91. 权利要求 90 的方法, 其中所述氮化铁或氮化钴占所述催化剂的约 0.4-6 重量%。

92. 权利要求 89 的方法, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的至少约 0.1 重量%, 所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的至少约 0.01 重量%。

93. 权利要求 92 的方法, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.1-10 重量%, 所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.01-10 重量%。

94. 权利要求 93 的方法, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.25-7 重量%, 所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 0.1-7 重量%。

95. 权利要求 94 的方法, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/氮组合物, 使得所述过渡金属/氮组合物的 Fe、Co 或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约 0.5-5 重量%, 所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约 1-5 重量%。

96. 权利要求 94 的方法, 其中所述催化剂包含这样比例的过渡金属/

氮组合物,使得所述过渡金属/氮组合物的Fe、Co或(Fe+Co)之和占所述催化剂的约0.2-3重量%,所述过渡金属/氮组合物的氮占所述催化剂的约0.2-3重量%。

97. 权利要求92的方法,其中所述过渡金属/氮组合物基本上均匀分布在炭粒子内。

98. 权利要求92的方法,其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁或氮化钴。

99. 权利要求98的方法,其中所述过渡金属/氮组合物包括 ϵ -Fe₃N。

100. 权利要求99的方法,其中所述过渡金属/氮组合物还包括选自氧化铁、碳化铁和金属铁的铁源。

101. 权利要求89的方法,其中所述过渡金属/氮组合物包括氮化铁和超顺磁性铁。

102. 权利要求101的方法,其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物包含约30-70重量% ξ -Fe₃N和约5-20重量%超顺磁性铁。

103. 权利要求102的方法,其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含选自氧化铁(III)粒子、 α -铁、分离的铁原子及其混合物的其它铁物质。

104. 权利要求103的方法,其中通过穆斯堡尔光谱测得所述过渡金属/氮组合物还包含约20-30重量%氧化铁(III)粒子、约15-25重量% α -铁和约10-20重量%分离的铁原子。

105. 权利要求89的方法,其中所述过渡金属/氮组合物中过渡金属与氮的原子比为约1:4至3:1。

106. 权利要求85的方法,其中所述基质包括要被氧化成仲胺的叔胺。