



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 11 299 T2 2005.06.16**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 242 433 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C07F 9/38**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 11 299.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/34875**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 990 279.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/046208**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **28.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **02.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.06.2005**

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

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

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

(72) Erfinder:  
**LEIBER, A., Mark, St. Peters, US; EBNER, R., Jerry,  
St. Charles, US; WAN, Kam-to, Manchester, US;  
WOODS, Anthony, Ossett, W. Yorkshire WF5 8NX,  
GB; ROGERS, E., Peter, DesPeres, US**

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

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG EINES ZUSÄTZLICHEN PROMOTERS IN VERBINDUNG MIT EINEM KOHLENSTOFF GETRÄGERTEN EDELMETALL ENTHALTENDEN KATALYSATOR FÜR OXIDATIONSREAKTIONEN IN FLÜSSIGER PHASE**

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

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

## Beschreibung

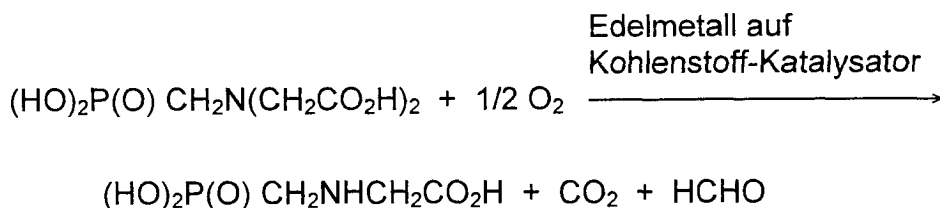
## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Diese Erfindung betrifft allgemein Flüssigphasen-Oxidationsverfahren unter Verwendung eines edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger (insbesondere eines stark reduzierten Katalysators) in Verbindung mit einem ergänzenden Promoter (z. B. Bismut oder Tellur). In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft diese Erfindung ein Verfahren, in welchem N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure ("PMIDA") oder ein Salz davon oxidiert wird unter Bildung von N-(Phosphonomethyl)-glycin (auch in der agrochemischen Industrie als "Glyphosat" bekannt) oder eines Salzes davon. Diese Erfindung betrifft auch die Verbesserung der Aktivität, Selektivität und/oder Stabilität eines edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger (insbesondere eines stark reduzierten Katalysators) unter Verwendung eines ergänzenden Promoters.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** N-(Phosphonomethyl)-glycin wird bei Franz, US-Patent Nr. 3 799 758, beschrieben. N-(Phosphonomethyl)-glycin und dessen Salze werden zweckmäßigerweise als Nach-Auflauf-Herbizid in einer wässrigen Formulierung aufgebracht. Glyphosat ist ein hoch wirksames und kommerziell bedeutendes Breitspektrum-Herbizid, das beim Abtöten oder der Bekämpfung des Wachstums einer großen Vielzahl an Pflanzen, einschließlich keimender Saaten, auflaufende Sämlinge, ausreifender und bestehender Holz- und Kräutervegetation und von Wasserpflanzen nützlich ist.

**[0003]** Verschiedene Verfahren zur Erzeugung von N-(Phosphonomethyl)-glycin sind im Fachbereich bekannt. Franz (US-Patent Nr. 3 950 402) offenbart, dass N-(Phosphonomethyl)-glycin durch die oxidative Flüssigphasen-Aufspaltung von PMIDA mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators hergestellt wird, welcher ein auf der Oberfläche eines Aktivkohleträgers abgeschiedenes Edelmetall umfasst:

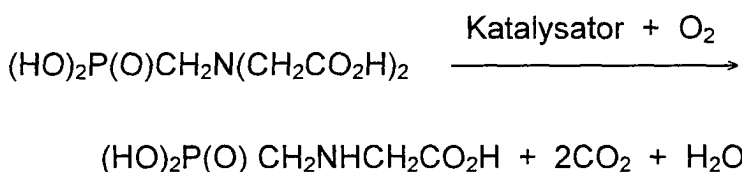


**[0004]** Andere Nebenprodukte bilden sich ebenfalls typischerweise, wie Ameisensäure (HCO<sub>2</sub>H), die durch die Oxidation des Formaldehyd-Nebenprodukts gebildet wird; und Aminomethylphosphonsäure ("AMPA"), die durch die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)-glycin gebildet wird. Obgleich das Franz-Verfahren für eine akzeptable Ausbeute und die Reinheit von N-(Phosphonomethyl)-glycin sorgt, kann es zu hohen Verlusten des kostspieligen Edelmetalls in die Reaktionslösung (nämlich zu einem "Herauslösen") kommen, weil unter den Oxidationsbedingungen der Reaktion ein Teil des Edelmetalls in eine löslichere Form oxidiert wird und sowohl PMIDA als auch N-(Phosphonomethyl)-glycin als Liganden fungieren, welche das Edelmetall solubilisieren.

**[0005]** In dem US-Patent Nr. 3 969 398 offenbart Hershman, dass Aktivkohle allein, ohne das Vorliegen eines Edelmetalls, zur Herbeiführung der oxidativen Aufspaltung von PMIDA unter Bildung von N-(Phosphonomethyl)-glycin verwendet werden kann. In dem US-Patent Nr. 4 624 937 beschreibt Chou weiter, dass die Aktivität des von Hershman offenbarten Kohlenstoffkatalysators durch das Entfernen der Oxide von der Oberfläche des Kohlenstoffkatalysators erhöht werden kann, bevor dieser in der Oxidationsreaktion zum Einsatz kommt. Siehe auch das US-Patent Nr. 4 696 772, in dem eine gesonderte Erläuterung von Chou hinsichtlich der Steigerung der Aktivität des Kohlenstoffkatalysators durch Entfernen von Oxiden von der Oberfläche des Kohlenstoffkatalysators zu finden ist. Obwohl diese Verfahren ganz klar nicht unter einem Herauslösen von Edelmetall leiden, tendieren sie zur Bildung größerer Konzentrationen von Ameisensäure und Formaldehyd-Nebenprodukt, wenn sie zur Herbeiführung der oxidativen Spaltung von N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure verwendet werden. Diese Nebenprodukte sind besonders unerwünscht, weil sie mit N-(Phosphonomethyl)-glycin unter Bildung unerwünschter Nebenprodukte (hauptsächlich von N-Methyl-N-(phosphonomethyl)-glycin, manchmal als "NMG" bezeichnet) reagieren, welche die N-(Phosphonomethyl)-glycin-Ausbeute verringern. Außerdem ist das Formaldehyd-Nebenprodukt selbst unerwünscht aufgrund seiner potenziellen Toxizität. Siehe Smith, US-Patent Nr. 5 606 107.

**[0006]** Optimalerweise wurde daher vorgeschlagen, dass die Ameisensäure und Formaldehyd gleichzeitig zu

Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden, wenn PMIDA zu N-(Phosphonomethyl)-glycin oxidiert wird, in einem einzelnen Reaktor, wodurch sich die folgende Nettoreaktion ergibt:



**[0007]** Wie die obenstehenden Referenzen nahelegen, erfordert ein solches Verfahren das Vorhandensein sowohl von Kohlenstoff (der in erster Linie die Oxidation von PMIDA unter Bildung von N-(Phosphonomethyl)-glycin und Formaldehyd bewirkt) als auch eines Edelmetalls (das in erster Linie die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser bewirkt). Frühere Versuche zur Entwicklung eines stabilen Katalysators für ein solches Oxidationsverfahren erwiesen sich allerdings als nicht völlig zufriedenstellend.

**[0008]** Wie Franz offenbaren Ramon et al. (US-Patent Nr. 5 179 228) die Verwendung eines auf der Oberfläche eines Kohlenstoffträgers abgeschiedenen Edelmetalls. Um das Problem des HerauslöSENS (das laut Ramon et al. einen Metallverlust pro Zyklus von 30 % Edelmetall bedeutet) jedoch zu vermindern, offenbaren Ramon et al. das Spülen der Reaktionsmischung mit Stickstoff unter Druck, nachdem die Oxidationsreaktion zu Ende gebracht wurde, wodurch eine erneute Abscheidung des Edelmetalls auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers bewirkt wird. Gemäß Ramon et al. vermindert eine Stickstoff-Spülung den Edelmetallverlust auf weniger als 1 %. Dennoch ist die Menge des mit diesem Verfahren erlittenen Edelmetallverlusts unakzeptabel. Ferner kann eine erneute Abscheidung des Edelmetalls zum Verlust von Edelmetall-Oberflächenbereich führen, was wiederum die Aktivität des Katalysators verringert.

**[0009]** Unter Anwendung einer anderen Vorgehensweise offenbart Felthouse (US-Patent Nr. 4 582 650) die Verwendung von zwei Katalysatoren: (i) Aktivkohle zur Bewirkung der Oxidation von PMIDA zu N-(Phosphonomethyl)-glycin, und (ii) einen Cokatalysator zur gleichzeitigen Bewirkung der Oxidation von Formaldehyd zu Kohlendioxid und Wasser. Der Cokatalysator besteht aus einem Aluminosilikatträger mit einem innerhalb von dessen Poren befindlichen Edelmetall. Die Poren sind so bemessen, um N-(Phosphonomethyl)-glycin auszuschließen und dadurch ein Vergiften des Edelmetalls des Cokatalysators durch N-(Phosphonomethyl)-glycin zu verhindern. Gemäß Felthouse ermöglicht der gemeinsame Einsatz dieser zwei Katalysatoren die gleichzeitige Oxidation von PMIDA zu N-(Phosphonomethyl)-glycin und von Formaldehyd zu Kohlendioxid und Wasser. Diese Verfahrensweise ist allerdings mit mehreren Nachteilen behaftet: (1) es ist schwierig, das kostspielige Edelmetall aus dem Aluminosilikatträger zur Wiederverwendung zurückzugewinnen; (2) es ist schwierig, die zwei Katalysatoren so zu konstruieren, dass die Raten zwischen diesen abgestimmt sind; und (3) der Kohlenstoffträger, auf dessen Oberfläche kein Edelmetall abgeschieden ist, neigt zu einer Deaktivierung bei einer Rate, die 10 % pro Zyklus übersteigen kann.

**[0010]** In der PCT/US99/03402 offenbaren Ebner et al. ein Reaktionsverfahren zur Erzeugung von N-(Phosphonomethyl)-glycin-Verbindungen aus PMIDA-Verbindungen unter Verwendung eines tief bzw. stark reduzierten Edelmetallkatalysators mit Kohlenstoff als Träger, welcher eine verbesserte Beständigkeit gegenüber einem Edelmetall-HerauslöSEN und eine verbesserte Zerstörung unerwünschter Nebenprodukte (z. B. Formaldehyd) zeigt. Dennoch eliminiert dieses Reaktionsverfahren typischerweise nicht das gesamte Formaldehyd und Ameisensäure-Nebenprodukt, und folglich eliminiert es auch nicht das gesamte N-Methyl-N-(phosphonomethyl)-glycin-Nebenprodukt.

**[0011]** Das US-Patent Nr. 4 351 962 beschreibt ein Zwei-Stufen-Verfahren zur Herstellung von Hydroxybenzocarboxaldehyden, in welchem Phenol mit Formaldehyd in einer ersten Stufe kondensiert wird unter Bildung eines mit Methylolgruppen substituierten Phenols. Das substituierte Phenol wird danach mit Sauerstoff in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators und eines Promoters (z.B. Bismut) zur Oxidation der Methylolgruppen kontaktiert.

**[0012]** Mithin besteht weiterhin Bedarf an einem verbesserten Reaktionsverfahren zur Oxidation von PMIDA zu N-(Phosphonomethyl)-glycin unter Verwendung eines Katalysators, welcher Beständigkeit gegenüber einem Edelmetall-HerauslöSEN und eine verbesserte Oxidation von Ameisensäure und Formaldehyd zu Kohlendioxid und Wasser (d. h. eine erhöhte Ameisensäure- und Formaldehyd-Aktivität) zeigt.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0013]** Diese Erfindung stellt teilweise ein verbessertes Verfahren zur Oxidation von PMIDA, Salzen von PMIDA und Estern von PMIDA zur Bildung von N-(Phosphonomethyl)-glycin, Salzen von N-(Phosphonomethyl)-glycin und Estern von N-(Phosphonomethyl)-glycin bereit, insbesondere ein Verfahren, welches einen Katalysator (oder ein Katalysatorsystem) verwendet, der/das (a) Beständigkeit gegenüber einem Edelmetall-Herauslösen zeigt und (b) eine erhöhte Oxidation von Ameisensäure und/oder Formaldehyd und die nachfolgende verminderte Bildung von NMG zeigt; und ein verbessertes Verfahren zur Oxidation eines Substrats im Allgemeinen, wobei die Aktivität, Selektivität und/oder Stabilität eines edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger, der zur Katalysierung der Oxidation eingesetzt wird, durch bloßes Mischen des Katalysators mit einem ergänzenden Promoter erhöht wird (im Gegensatz zu der Verwendung eines Katalysators, welcher bereits den Promoter enthält und folglich teurer herzustellen ist); ein verbessertes Verfahren zur Bildung eines Oxidations-Katalysatorsystems (insbesondere eines Oxidations-Katalysatorsystems zur Oxidation von PMIDA-Verbindungen) mit verbesserter Aktivität, Selektivität und/oder Stabilität; und ein Oxidationskatalysatorsystem (insbesondere ein Oxidationskatalysatorsystem zur Oxidation von PMIDA-Verbindungen) mit verbesserter Aktivität, Selektivität und/oder Stabilität.

**[0014]** Kurzum, die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Oxidation von Ameisensäure oder Formaldehyd in Gegenwart eines Katalysators und eines ergänzenden Promoters. Hier umfasst der Katalysator ein Edelmetall und einen Kohlenstoffträger; und das Masseverhältnis des ergänzenden Promoters zu dem Katalysator beträgt mindestens etwa 1 : 15.000.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Bildung eines Oxidations-Katalysatorsystems.

**[0016]** Gemäß einer Ausführungsform, die ein Verfahren zur Bildung eines Oxidations-Katalysatorsystems betrifft, umfasst das Verfahren das Mischen eines edelmetallhaltigen Katalysators mit einem ergänzenden Promoter in Gegenwart von Ameisensäure oder Formaldehyd. Hier umfasst der edelmetallhaltige Katalysator ein Edelmetall und einen Kohlenstoffträger; und das Masseverhältnis des ergänzenden Promoters zu dem edelmetallhaltigen Katalysator beträgt mindestens etwa 1 : 15.000.

**[0017]** Andere Merkmale dieser Erfindung werden zum Teil offensichtlich und werden zum Teil im Folgenden dargelegt.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0018]** Die [Fig. 1](#) zeigt ein Beispiel einer Batch-Reaktions-Ausführungsform, die gemäß dieser Erfindung angewandt werden kann.

**[0019]** Die [Fig. 2](#) zeigt ein Beispiel einer Ausführungsform, die gemäß dieser Erfindung für die Oxidation von Ameisensäure oder Formaldehyd, die in einem aus der Oxidation von N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure erzeugten Abwasserstrom zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)-glycin enthalten sind, angewandt werden kann.

**[0020]** Die [Fig. 3](#) zeigt die Wirkung auf das Konzentrationsprofil des Ameisensäure-Nebenprodukts über 20 Reaktionsläufe, die durch die einmalige Einführung von Bismutoxid direkt in eine PMIDA-Oxidations-Reaktionsmischung herbeigeführt wird. Hier war die Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung 0,5 Gew.-%, und der Katalysator enthielt 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen.

**[0021]** Die [Fig. 4](#) zeigt die Wirkung auf das Konzentrationsprofil des Ameisensäure-Nebenprodukts über 30 Reaktionsläufe, die durch die einmalige Einführung von Bismutoxid direkt in eine PMIDA-Oxidations-Reaktionsmischung herbeigeführt wird. Hier war die Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung 0,75 Gew.-%, und der Katalysator enthielt 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn.

**[0022]** Die [Fig. 5](#) zeigt die Wirkung auf das Konzentrationsprofil des Formaldehyd-Nebenprodukts über 30 Reaktionsläufe, die durch die einmalige Einführung von Bismutoxid direkt in eine PMIDA-Oxidations-Reaktionsmischung herbeigeführt wird. Hier war die Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung 0,75 Gew.-%, und der Katalysator enthielt 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn.

**[0023]** Die [Fig. 6](#) zeigt die Wirkung auf das Konzentrationsprofil des NMG-Nebenprodukts über 30 Reaktions-

läufe, die durch die einmalige Einführung von Bismutoxid direkt in eine PMIDA-Oxidations-Reaktionsmischung herbeigeführt wird. Hier war die Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung 0,75 Gew.-%, und der Katalysator enthielt 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn.

[0024] Die [Fig. 7](#) zeigt die Wirkung auf die Ameisensäure-, Formaldehyd- und NMG-Produktion während einer PMIDA-Oxidationsreaktion, die durch Mischen von Bismutoxid mit einem Oxidationskatalysator, der in 133 vorausgehenden PMIDA-Batch-Oxidationsreaktionen verwendet worden war, herbeigeführt wird. Hier umfasste der Katalysator 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen auf einem Kohlenstoffträger.

[0025] Die [Fig. 8](#) zeigt die Wirkung auf die Ameisensäure-, Formaldehyd- und NMG-Produktion während einer PMIDA-Oxidationsreaktion, die durch Mischen von Bismutoxid mit einem Oxidationskatalysator, der in 30 vorausgehenden PMIDA-Batch-Oxidationsreaktionen verwendet worden war, herbeigeführt wird. Hier umfasste der Katalysator 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn auf einem Kohlenstoffträger.

[0026] Die [Fig. 9](#) zeigt die Wirkung auf das Konzentrationsprofil des Ameisensäure-Nebenprodukts über 107 Reaktionsläufe, die durch das einmalige Mischen von Bismutoxid mit einem Katalysator, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthält, herbeigeführt wird.

[0027] Die [Fig. 10](#) zeigt die Wirkung auf das Konzentrationsprofil des Formaldehyd-Nebenprodukts über 107 Reaktionsläufe, die durch das einmalige Mischen von Bismutoxid mit einem Katalysator, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthält, herbeigeführt wird.

[0028] Die [Fig. 11](#) zeigt die Wirkung auf das Konzentrationsprofil des NMG-Nebenprodukts über 107 Reaktionsläufe, die durch das einmalige Mischen von Bismutoxid mit einem Katalysator, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthält, herbeigeführt wird.

[0029] Die [Fig. 12](#) zeigt die Wirkung von zwei ergänzenden Promotern durch den Vergleich der N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure-Oxidationsraten, wenn Bismut versus Bismut und Tellur als ergänzende Promoter verwendet werden.

[0030] Die [Fig. 13](#) zeigt die Wirkung der Verwendung von zwei ergänzenden Promotern durch den Vergleich der Menge des aus dem Katalysator herausgelösten Platins, wenn Bismut versus Bismut und Tellur als ergänzende Promoter verwendet werden.

[0031] Die [Fig. 14](#) zeigt die Wirkung eines ergänzenden Promoters bei der Oxidation eines wässrigen Stroms von Ameisensäure und Formaldehyd durch den Vergleich der Ameisensäure-Oxidationsaktivität, wenn Bismut als ergänzender Promoter verwendet wird.

[0032] Die [Fig. 15](#) zeigt die Wirkung eines ergänzenden Promoters bei der Oxidation eines wässrigen Stroms von Ameisensäure und Formaldehyd durch den Vergleich der Formaldehyd-Oxidationsaktivität, wenn Bismut als ergänzender Promoter verwendet wird.

[0033] Die [Fig. 16](#) zeigt die Wirkung eines ergänzenden Promoters bei der Oxidation eines wässrigen Stroms von Ameisensäure und Formaldehyd durch den Vergleich der Ameisensäure-Oxidationsaktivität, wenn Tellur als ergänzender Promoter verwendet wird.

[0034] Die [Fig. 17](#) zeigt die Wirkung eines ergänzenden Promoters bei der Oxidation eines wässrigen Stroms von Ameisensäure und Formaldehyd durch den Vergleich der Formaldehyd-Oxidationsaktivität, wenn Tellur als ergänzender Promoter verwendet wird.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

### A. Der Oxidationskatalysator

[0035] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysator kann zur Katalyse von Flüssigphasen- (d.h. einer wässrigen Lösung oder einem organischen Lösungsmittel-)Oxidationsreaktionen, insbesondere in sauren oxidativen Umgebungen und in Gegenwart von Lösungsmitteln, Reaktanten, Zwischenprodukten oder Produkten, die Edelmetalle solubilisieren, eingesetzt werden. Der Katalysator zeigt Beständigkeit gegenüber einem Herauslösen von Edelmetallen aus der Katalysatoroberfläche unter diesen Bedingungen.

**[0036]** Die Edelmetallkomponente des Katalysators dient verschiedenen Funktionen. Zum Beispiel tendiert das Abscheiden eines Edelmetalls auf der Oberfläche eines aus einem Kohlenstoffträger allein bestehenden Katalysators zu einer Herabsetzung der Deaktivierungsrate des Katalysators. Der Erläuterung halber ist zu sagen, dass, wenn N-(Phosphonomethyl)-glycin durch die oxidative Flüssigphasen-Aufspaltung von PMIDA mit Sauerstoff in Gegenwart eines aus einem Aktivkohleträger bestehenden Katalysators ohne ein Edelmetall hergestellt wird, die Aktivkohle, wie sich herausstellt, ganze 10 % pro Zyklus oder mehr deaktiviert. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass die Deaktivierung der Aktivkohle erfolgt, weil die Oberfläche des Kohlenstoffträgers unter den Reaktionsbedingungen oxidiert. Siehe Chou, US-Patent Nr. 4 624 937. Siehe auch Chou, US-Patent Nr. 4 696 772, welches eine gesonderte Erläuterung in Bezug auf die Deaktivierung von Aktivkohle durch Oxidation der Oberfläche des Kohlenstoffs liefert. In Gegenwart des Edelmetalls wird jedoch die Deaktivierungsrate der Aktivkohle vermindert. Man nimmt an, dass das Edelmetall mit dem Oxidans mit einer schnelleren Rate reagieren kann als die Aktivkohleoberfläche und somit bevorzugt das Oxidans aus der Lösung entfernt, bevor eine umfassende Oxidation der Kohlenstoffoberfläche erfolgen kann. Weiterhin werden im Gegensatz zu zahlreichen Oxidspezies, die sich an Aktivkohleoberflächen bilden und eine Reduzierung durch Hochtemperatur-Behandlungen erfordern, Oxidspezies, die sich typischerweise an der Oberfläche eines Edelmetalls bilden, leicht von in der Reaktionsmischung vorhandenen oder in diese hinzugefügten Reduktionsmitteln reduziert (z. B. das gespaltene Amin-Fragment, Formaldehyd, Ameisensäure, H<sub>2</sub> etc.), wodurch die Edelmetalloberfläche auf einen reduzierten Zustand wiederhergestellt wird. In dieser Weise zeigt der Katalysator dieser Erfindung in vorteilhafter Weise eine deutlich längere Lebensdauer, solange das Edelmetall durch Herauslösen nicht verloren geht oder gesintert wird (d. h. in der Form unerwünscht dicker Schichten oder Klumpen) durch Prozesse, wie Auflösung und Wiederanlagerung oder Edelmetall-Agglomeration.

**[0037]** Ferner kann in Abhängigkeit von der jeweiligen Oxidationsreaktion ein Edelmetall wirksamer sein als Kohlenstoff bei der Bewirkung der Oxidation. Zum Beispiel ist es in Zusammenhang mit der oxidativen Aufspaltung von PMIDA unter Bildung von N-(Phosphonomethyl)-glycin, obgleich ein Kohlenstoffkatalysator bei der Oxidation von PMIDA zu N-(Phosphonomethyl)-glycin verwendet werden kann, die Edelmetallkomponente, die in erster Linie die Oxidation des unerwünschten Formaldehyds und von Ameisensäure-Nebenprodukten in die stärker bevorzugten Nebenprodukte, Kohlendioxid und Wasser, bewirkt.

**[0038]** Sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (z. B. Carbonsäuren, Ether, Alkohole, Aldehyde, Lactone, Ketone, Ester, Aminoxide und Amide) an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers tendieren zu einer Erhöhung des HerauslöSENS von Edelmetall und einer möglichen Steigerung des Edelmetall-Sinterns während Flüssigphasen-Oxidationsreaktionen und vermindern damit die Fähigkeit des Katalysators, oxidierbare Substrate zu oxidieren, insbesondere Formaldehyd und Ameisensäure, während der PMIDA-Oxidationsreaktion. Wie hierin verwendet, befindet sich eine sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe "an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers", wenn diese an ein Atom des Kohlenstoffträgers gebunden ist und zu einer chemischen oder physikalischen Wechselwirkung mit Zusammensetzungen innerhalb der Reaktionsmischung oder mit den auf dem Kohlenstoffträger abgeschiedenen Metallatomen imstande ist.

**[0039]** Viele der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, welche die Edelmetallbeständigkeit gegenüber einem Herauslösen und Sintern vermindern und die Aktivität des Katalysators vermindern, desorbieren von dem Kohlenstoffträger als Kohlenmonoxid, wenn der Katalysator bei einer hohen Temperatur (z. B. 900°C) in einer inerten Atmosphäre (z. B. Helium oder Argon) erwärmt wird. Somit ist das Bestimmen des Grades der CO-Desorption von einem frischen Katalysator (d. h. einem Katalysator, der zuvor nicht in einer Flüssigphasen-Oxidationsreaktion eingesetzt wurde) unter hohen Temperaturen ein Verfahren, das zur Analyse der Oberfläche des Katalysators angewandt werden kann, um die Edelmetall-Retention und die Erhaltung der Katalysatoraktivität vorauszusagen. Ein Weg zum Messen der CO-Desorption ist der Einsatz einer thermogravimetrischen Analyse mit In-line-Massenspektroskopie ("TGA-MS"). Vorzugsweise desorbieren nicht mehr als etwa 1,2 mMol Kohlenmonoxid pro Gramm Katalysator aus dem Katalysator, wenn eine trockene, frische Probe des Katalysators in einer Helium-Atmosphäre einer Temperatur ausgesetzt wird, die von etwa 20°C auf etwa 900°C mit etwa 10°C pro Minute erhöht wird, und danach etwa 30 Minuten lang konstant auf 900°C gehalten wird. Stärker bevorzugt desorbieren nicht mehr als etwa 0,7 mMol Kohlenmonoxid pro Gramm frischer Katalysator unter diesen Bedingungen, noch stärker bevorzugt desorbieren nicht mehr als etwa 0,5 mMol Kohlenmonoxid pro Gramm frischer Katalysator, und am meisten bevorzugt desorbieren nicht mehr als etwa 0,3 mMol Kohlenmonoxid pro Gramm frischer Katalysator. Ein Katalysator gilt als "trocken", wenn der Katalysator einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1 Gew.-% besitzt. Typischerweise kann ein Katalysator getrocknet werden, indem er in ein mit N<sub>2</sub> gespültes Vakuum von etwa 25 Inch Hg bei einer Temperatur von etwa 120°C während etwa 16 Stunden gegeben wird.

**[0040]** Das Bestimmen der Anzahl von Sauerstoffatomen an der Oberfläche eines frischen Katalysatorträgers

ist ein weiteres Verfahren, welches zur Analyse des Katalysators angewandt wird, um die Edelmetall-Retention und Erhaltung der katalytischen Aktivität vorauszusagen. Unter Anwendung einer Photoelektronen-Spektroskopie mit Röntgenstrahlanregung wird eine Oberflächenschicht des Trägers, welche etwa 50 Å dick ist, analysiert. Die derzeit verfügbare Gerätschaft, die für die Photoelektronen-Spektroskopie mit Röntgenstrahlanregung eingesetzt wird, besitzt typischerweise eine Genauigkeit von  $\pm 20\%$ . Typischerweise ist ein Verhältnis von Kohlenstoffatomen zu Sauerstoffatomen an der Oberfläche (wie durch die derzeit verfügbare Gerätschaft für Photoelektronen-Spektroskopie mit Röntgenstrahlanregung gemessen) von mindestens etwa 20 : 1 (Kohlenstoffatome : Sauerstoffatome) geeignet. Vorzugsweise jedoch beträgt das Verhältnis mindestens etwa 30 : 1, stärker bevorzugt mindestens etwa 40 : 1, noch stärker bevorzugt mindestens etwa 50 : 1, und am meisten bevorzugt mindestens etwa 60 : 1. Ferner beträgt das Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Metallatomen an der Oberfläche (wiederum wie durch die derzeit verfügbare Gerätschaft für Photoelektronen-Spektroskopie mit Röntgenstrahlanregung gemessen) vorzugsweise weniger als etwa 8 : 1 (Sauerstoffatome : Metallatome). Stärker bevorzugt beträgt das Verhältnis weniger als 7 : 1, noch stärker bevorzugt weniger als etwa 6 : 1, und am meisten bevorzugt weniger als etwa 5 : 1.

**[0041]** Im Allgemeinen sind die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Kohlenstoffträger im Fachbereich allgemein bekannt. Nicht-graphitisierte Aktivkohleträger sind bevorzugt. Diese Träger sind durch ein hohes Adsorptionsvermögen für Gase, Dämpfe und kolloidale Feststoffe und relativ hohe spezifische Oberflächen gekennzeichnet.

**[0042]** Der Träger kann geeigneter Weise ein Kohlenstoff, verkohltes Material oder künstliche Kohle sein, der mittels im Fachbereich bekannter Methoden hergestellt wird, zum Beispiel durch destruktive Destillation von Holz, Torf, Lignit, Kohle, Nusschalen, Knochen, pflanzlicher oder anderer natürlicher oder synthetischer kohlenstoffhaltiger Substanz, ist aber vorzugsweise "aktiviert", um Adsorptionsvermögen zu entwickeln. Die Aktivierung wird in der Regel durch Erwärmen auf hohe Temperaturen (von etwa 800°C bis etwa 900°C) mit Dampf oder mit Kohlendioxid erreicht, wodurch eine poröse Teilchenstruktur und ein vergrößerter Oberflächenbereich erreicht wird. In einigen Fällen werden hygroskopische Substanzen, wie Zinkchlorid und/oder Phosphorsäure oder Natriumsulfat, vor der destruktiven Destillation oder Aktivierung zugesetzt, um das Adsorptionsvermögen zu erhöhen. Vorzugsweise liegt der Kohlenstoffgehalt des Kohlenstoffträgers im Bereich von etwa 10 % für Knochenschwarz bis etwa 98 % für einige Holzkohlen und nahezu 100 % für Aktivkohlen, die von organischen Polymeren abgeleitet sind. Die nicht-kohlenstoffhaltige Substanz in kommerziell verfügbaren Aktivkohlematerialien variiert normalerweise in Abhängigkeit von solchen Faktoren wie der Vorläuferquelle, der Verarbeitung und dem Aktivierungsverfahren. Zahlreiche kommerziell verfügbare Kohlenstoffträger enthalten kleine Mengen an Metallen. Kohlenstoffträger mit den wenigsten sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an ihren Oberflächen sind am meisten bevorzugt.

**[0043]** Die Form des Kohlenstoffträgers ist nicht kritisch. Bei einer Ausführungsform dieser Erfindung ist der Träger ein monolithischer Träger. Geeignete monolithische Träger können eine breite Vielzahl an Gestalten annehmen. Ein solcher Träger kann zum Beispiel in der Form eines Siebs oder einer Honigwabe vorliegen. Ein solcher Träger kann auch zum Beispiel in der Form eines Reaktor-Impellers vorliegen.

**[0044]** Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat der Träger die Form von Feststoffteilchen. Da teilchenförmige Träger besonders bevorzugt sind, konzentriert sich die folgende Erläuterung größtenteils auf Ausführungsformen, welche einen teilchenförmigen Träger verwenden. Es sollte jedoch erkannt werden, dass diese Erfindung nicht auf die Verwendung von teilchenförmigen Trägern beschränkt ist.

**[0045]** Geeignete teilchenförmige Träger haben eine Vielzahl von Gestalten. Zum Beispiel können solche Träger in der Form von Granulaten vorliegen. Noch stärker bevorzugt hat der Träger die Form eines Pulvers. Diese teilchenförmigen Träger können in einem Reaktorsystem als freie Teilchen verwendet werden oder können alternativ an eine Struktur in dem Reaktorsystem gebunden sein, wie ein Sieb oder einen Impeller.

**[0046]** Typischerweise umfasst ein Träger, welcher Teilchenform besitzt, eine breite Größenverteilung der Teilchen. Für Pulver sind vorzugsweise mindestens etwa 95 % der Teilchen etwa 2 bis etwa 300 µm groß in ihrer größten Dimension, stärker bevorzugt sind mindestens etwa 98 % der Teilchen etwa 2 bis etwa 200 µm groß in ihrer größten Dimension, und am meisten bevorzugt sind etwa 99 % der Teilchen etwa 2 bis etwa 150 µm groß in ihrer größten Dimension, wobei etwa 95 % der Teilchen etwa 3 bis etwa 100 µm groß sind in ihrer größten Dimension. Teilchen, die größer als etwa 200 µm in ihrer größten Dimension sind, tendieren dazu, in extrem feine Teilchen zu zerfallen (d. h. weniger als 2 µm in ihrer größten Dimension), welche schwer zurückzugewinnen sind.

**[0047]** Die spezifische Oberfläche des Kohlenstoffträgers, gemessen durch BET (Brunauer-Emmett-Teller)-Methode unter Verwendung von N<sub>2</sub> beträgt vorzugsweise etwa 10 bis etwa 3000 m<sup>2</sup>/g (Oberfläche des Kohlenstoffträgers pro Gramm Kohlenstoffträger), stärker bevorzugt etwa 500 bis etwa 2100 m<sup>2</sup>/g, und noch stärker bevorzugt etwa 750 bis etwa 2100 m<sup>2</sup>/g. In einigen Ausführungsformen beträgt die am meisten bevorzugte spezifische Oberfläche etwa 750 bis etwa 1750 m<sup>2</sup>/g.

**[0048]** Das Porenvolumen des Trägers kann stark variieren. Unter Anwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Methode beträgt das Porenvolumen vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 2,5 ml/g (Porenvolumen pro Gramm Katalysator), stärker bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 2,0 ml/g, und am meisten bevorzugt etwa 0,4 bis etwa 1,7 ml/g. Katalysatoren, die Träger mit Porenvolumina von größer als etwa 2,5 ml/g umfassen, zerbrechen leicht. Demgegenüber haben Katalysatoren, welche Träger mit Porenvolumina von kleiner als 0,1 ml/g umfassen, die Neigung, kleine Oberflächen und daher eine geringe Aktivität aufzuweisen.

**[0049]** Kohlenstoffträger zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind kommerziell von einer Reihe von Quellen verfügbar. Es folgt eine Auflistung einiger der Aktivkohlen, die mit dieser Erfindung verwendet werden können: Darco G-60 Spec und Darco X (ICI-America, Wilmington, DE); Norit SG Extra, Norit EN4, Norit EXW, Norit A, Norit Ultra-C, Norit ACX und Norit 4 X 14 Mesh (Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); GI-9615, VG-8408, VG-8590, NB-9377, XZ, NW und JV (Barnebey-Cheney, Columbus, OH); BL Pulv., PWA Pulv., Calgon C 450 und PCB Fines (Pittsburgh Activated Carbon, Div. of Calgon Corporation, Pittsburgh, PA); P-100 (No. Amer. Carbon, Inc., Columbus, OH); Nuchar CN, Nuchar C-1000 N, Nuchar C-190 A, Nuchar C-115 A und Nuchar SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, Virginia); Code 1551 (Baker and Adamson, Division of Allied Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); Güteklasse 235, Güteklasse 337, Güteklasse 517 und Güteklasse 256 (Witco Chemical Corp., Activated Carbon Div., New York, NY); und Columbia SXAC (Union Carbide New York, NY).

**[0050]** Der Katalysator dieser Erfindung weist vorzugsweise ein oder mehrere Edelmetalle an seiner Oberfläche auf. Vorzugsweise ist das/die Edelmetalle gewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin (Pt), Palladium (Pd), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Iridium (Ir), Silber (Ag), Osmium (Os) und Gold (Au). Im Allgemeinen sind Platin und Palladium stärker bevorzugt, und Platin ist am meisten bevorzugt. Da Platin in der vorliegenden Erfindung das am meisten bevorzugte Edelmetall ist, betrifft die folgende Erläuterung in erster Linie Ausführungsformen, in denen Platin verwendet wird. Es sollte sich jedoch verstehen, dass die gleiche Erläuterung allgemein auf die anderen Edelmetalle und Kombinationen davon anwendbar ist. Es sollte sich auch verstehen, dass der Ausdruck "Edelmetall", wie hierin verwendet, das Edelmetall in seinem elementaren Zustand sowie das Edelmetall in jedem seiner verschiedenen Oxidationszustände bedeutet.

**[0051]** Die Konzentration des an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abgeschiedenen Edelmetalls kann innerhalb breiter Grenzen schwanken. Vorzugsweise liegt sie im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-% ([Masse von Edelmetall = Gesamtmasse d. Katalysators] × 100 %), stärker bevorzugt im Bereich von etwa 2,5 bis etwa 10 Gew.-%, und am meisten bevorzugt im Bereich von etwa 3 bis etwa 7,5 Gew.-%. Wenn Konzentrationen von weniger als 0,5 Gew.-% während der PMIDA-Oxidationsreaktion verwendet werden, besteht die Tendenz, dass weniger Formaldehyd oxidiert wird und damit eine größere Menge NMG erzeugt wird, wodurch die N-(Phosphonomethyl)-glycin-Ausbeute verringert wird. Andererseits bilden sich bei Konzentrationen von mehr als etwa 20 Gew.-% leicht Schichten und Klumpen aus Edelmetall. Somit gibt es weniger Oberflächen-Edelmetallatome pro Gesamtmenge des verwendeten Edelmetalls. Dies vermindert leicht die Aktivität des Katalysators und ist eine unwirtschaftliche Verwendung des teuren Edelmetalls.

**[0052]** Die Dispersion des Edelmetalls an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers ist vorzugsweise eine solche, dass die Konzentration der Oberflächen-Edelmetallatome etwa 10 bis etwa 400 µMol/g (µMol/g Oberflächen-Edelmetallatome pro Gramm Katalysator), stärker bevorzugt etwa 10 bis etwa 150 µMol/g, und am meisten bevorzugt etwa 15 bis etwa 100 µMol/g beträgt. Diese kann zum Beispiel durch Messen der Chemisorption von H<sub>2</sub> oder CO mit Hilfe eines Micromeritics ASAP 2010C (Micromeritics, Norcross, GA) oder einer Altamira AMI100 (Zeton Altamira, Pittsburgh, PA) bestimmt werden.

**[0053]** Vorzugsweise liegt das Edelmetall an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers in der Form von Metallteilchen vor. Mindestens etwa 90 % (Teilchendichte) der Edelmetallteilchen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers sind vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 35 nm in ihrer größten Dimension, stärker bevorzugt etwa 1 bis etwa 20 nm in ihrer größten Dimension, und am meisten bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 10 nm in ihrer größten Dimension groß. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind mindestens etwa 80 % der Edelmetallteilchen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers etwa 1 bis etwa 15 nm in ihrer größten Dimension, stärker bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 10 nm in ihrer größten Dimension, und am meisten bevorzugt etwa 1,5 bis etwa



7 nm in ihrer größten Dimension groß. Wenn die Edelmetallteilchen zu klein sind, kommt es leicht zur Herauslösung einer größeren Menge, wenn der Katalysator in einer Umgebung eingesetzt wird, die Edelmetalle leicht solubilisiert, wie dies der Fall ist beim Oxidieren von PMIDA unter Bildung von N-(Phosphonomethyl)-glycin. Wenn demgegenüber die Teilchengröße zunimmt, besteht die Tendenz, dass weniger Edelmetall-Oberflächenatome pro Gesamtmenge des verwendeten Edelmetalls vorliegen. Wie obenstehend erläutert, wird dadurch leicht die Aktivität des Katalysators vermindert, und dies ist auch ein unwirtschaftlicher Einsatz des teuren Edelmetalls.

**[0054]** Zusätzlich zu dem Edelmetall kann mindestens ein Promoter an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers vorliegen. Wie hierin definiert, ist ein "Promoter" ein Metall, das die Neigung hat, die Selektivität, Aktivität und/oder Stabilität des Katalysators zu erhöhen. Ein Promoter kann weiter das Herauslösen von Edelmetall vermindern. Obwohl der Promoter in der Regel auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers in einem Promoter-Abscheidungsschritt abgeschieden wird, kann der Kohlenstoffträger selbst ebenfalls (oder alternativ) natürlich einen Promoter enthalten. Ein Promoter, welcher abgeschieden wird oder auf natürliche Weise auf der Katalysatoroberfläche vorliegt, bevor die Kohlenstoffträgeroberfläche schließlich reduziert wird (siehe Abschnitt (B) (4) weiter unten), wird hierin als "Katalysator-Oberflächen-Promoter" bezeichnet.

**[0055]** Der Katalysator-Oberflächen-Promoter kann zum Beispiel ein/mehrere zusätzliches Edelmetalle an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers sein. Zum Beispiel kann je nach Anwendung Ruthenium und Palladium als Katalysator-Oberflächen-Promoter auf einem Katalysator dienen, welcher an der Kohlenstoffträgeroberfläche abgeschiedenes Platin umfasst. Die/der Katalysator-Oberflächen-Promoter können alternativ zum Beispiel ein Metall sein, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinn (Sn), Cadmium (Cd), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Kobalt (Co), Bismut (Bi), Blei (Pb), Titan (Ti), Antimon (Sb), Selen (Se), Eisen (Fe), Rhenium (Re), Zink (Zn), Cer (Ce), Zirkonium (Zr), Tellur (Te) und Germanium (Ge). Vorzugsweise ist der Katalysator-Oberflächen-Promoter gewählt aus der Gruppe bestehend aus Bismut, Eisen, Zinn, Titan und Tellur. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator-Oberflächen-Promoter Zinn. In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator-Oberflächen-Promoter Eisen. In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator-Oberflächen-Promoter Titan. In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst der Katalysator sowohl Eisen als auch Zinn an seiner Oberfläche. Die Verwendung von Eisen, Zinn oder beiden vermindert allgemein (1) das Herauslösen von Edelmetall für einen über mehrere Zyklen verwendeten Katalysator und (2) tendiert dazu, die Aktivität des Katalysators zu erhöhen und/oder zu erhalten, wenn der Katalysator zur Herbeiführung der Oxidation von PMIDA verwendet wird. Katalysatoren, die Eisen umfassen, sind allgemein am meisten bevorzugt, weil sie tendenziell die größte Aktivität und Stabilität bezüglich der Formaldehyd- und Ameisensäure-Oxidation besitzen.

**[0056]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysator-Oberflächen-Promoter leichter oxidiert als das Edelmetall (in Fällen, wo der Katalysator-Oberflächen-Promoter ebenfalls ein Edelmetall ist, wird das Katalysator-Oberflächen-Promoter-Edelmetall vorzugsweise leichter oxidiert als das Nicht-Promoter-Edelmetall). Ein Promoter wird "leichter oxidiert", wenn er ein geringeres Erst-Ionisierungspotenzial besitzt als das Edelmetall. Erst-Ionisierungspotenziale für die Elemente sind im Fachbereich allgemein bekannt und sind zum Beispiel im CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbuch für Chemie und Physik) (CRC-Press, Inc., Boca Raton, Florida) zu finden.

**[0057]** Die Menge des Katalysator-Oberflächen-Promoters an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers (ob in Verbindung mit der Kohlenstoffoberfläche selbst, von Metall oder einer Kombination hiervon) kann innerhalb breiter Grenzen in Abhängigkeit zum Beispiel von dem/den verwendeten Edelmetallen) und Katalysator-Oberflächen-Promoter schwanken. Typischerweise betragen die Gewichtsprozent des Katalysator-Oberflächen-Promoters mindestens etwa 0,05 % ( $[\text{Masse des Katalysator-Oberflächen-Promoters} \div \text{Gesamtmasse des Katalysators}] \times 100 \%$ ). Die Gewichtsprozent des Katalysator-Oberflächen-Promoters betragen vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 10 %, stärker bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 10 %, noch stärker bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 2 %, und am meisten bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 1,5 %. Wenn der Katalysator-Oberflächen-Promoter Zinn ist, beträgt der Gewichtsprozentanteil am meisten bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 1,5 %. Gewichtsprozentanteile des Katalysator-Oberflächen-Promoters von weniger als 0,05 % fördern allgemein nicht die Aktivität des Katalysators über einen längeren Zeitraum. Demgegenüber tendieren Gewichtsprozentanteile von höher als etwa 10 % dazu, die Aktivität des Katalysators zu vermindern.

**[0058]** Das Molverhältnis des Edelmetalls zu dem Katalysator-Oberflächen-Promoter (und in den Fällen, wo der Katalysator-Oberflächen-Promoter ebenfalls ein Edelmetall ist, das Molverhältnis des Nicht-Promoter-Edelmetalls zu dem Katalysator-Oberflächen-Promoter-Edelmetall) kann ebenfalls stark schwanken, in Abhängigkeit beispielsweise von dem/den verwendeten Edelmetallen) und dem/den Katalysator-Oberflä-

chen-Promoter. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis etwa 1000 : 1 bis etwa 0,01 : 1, stärker bevorzugt etwa 150 : 1 bis etwa 0,05 : 1, noch stärker bevorzugt etwa 50 : 1 bis 0,05 : 1, und am meisten bevorzugt etwa 10 : 1 bis etwa 0,05 : 1. Zum Beispiel besitzt ein Katalysator, welcher Platin und Eisen umfasst, vorzugsweise ein Molverhältnis von Platin zu Eisen von etwa 3 : 1.

**[0059]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird das Edelmetall (z. B. Pt) mit mindestens einem Katalysator-Oberflächen-Promoter (z. B. Sn, Fe oder beiden) legiert, um legierte Metallteilchen zu bilden (und in Fällen, wo der Katalysator-Oberflächen-Promoter ebenso ein Edelmetall ist, wird das Nicht-Promoter-Edelmetall vorzugsweise mit Katalysator-Oberflächen-Promoter-Edelmetall legiert). Ein Katalysator, welcher ein mit mindestens einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legiertes Edelmetall umfasst, neigt dazu, alle obenstehend erläuterten Vorteile hinsichtlich Katalysatoren, welche einen Katalysator-Oberflächen-Promoter im Allgemeinen umfassen, zu besitzen. Katalysatoren, welche ein mit mindestens einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legiertes Edelmetall umfassen, neigen ebenfalls dazu, größere Beständigkeit gegenüber einem Herauslösen des Katalysator-Oberflächen-Promoters und weitere Stabilität von Zyklus zu Zyklus bezüglich der Formaldehyd- und Ameisensäureoxidation zu zeigen. Siehe z. B. Beispiel 17.

**[0060]** Der Ausdruck "Legierung" beinhaltet jegliches Metallteilchen, welches ein Edelmetall und mindestens einen Katalysator-Oberflächen-Promoter umfasst, unabhängig von der präzisen Art und Weise, auf welche die Edelmetall- und Katalysator-Oberflächen-Promoter-Atome innerhalb des Teilchens angeordnet sind (gleichwohl ist es allgemein bevorzugt, einen Teil der Edelmetallatome an der Oberfläche des legierten Metallteilchens vorliegen zu haben). Die Legierung kann zum Beispiel eine der Folgenden sein:

1. Eine intermetallische Verbindung. Eine intermetallische Verbindung ist eine Verbindung, welche ein Edelmetall und einen Promoter (z. B. Pt<sub>3</sub>Sn) umfasst.
2. Eine Substitutionslegierung. Eine Substitutionslegierung besitzt eine einzelne, kontinuierliche Phase, unabhängig von den Konzentrationen der Edelmetall- und Promoteratome. Typischerweise enthält eine Substitutionslegierung Edelmetall- und Promoteratome, die von ähnlicher Größe sind (z. B. Platin und Silber; oder Platin und Palladium). Substitutionslegierungen werden auch als "einphasige Legierungen" bezeichnet.
3. Eine mehrphasige Legierung. Eine mehrphasige Legierung ist eine Legierung, die mindestens zwei Einzelphasen enthält. Eine solche Legierung kann zum Beispiel Pt<sub>3</sub>Sn in einer Phase, und Zinn, gelöst in Platin, in einer separaten Phase enthalten.
4. Eine abgesonderte Legierung. Eine abgesonderte Legierung bzw. Seigerungslegierung ist ein Metallteilchen, bei welchem die Teilchenstöchiometrie mit dem Abstand von der Oberfläche des Metallteilchens variiert.
5. Eine interstitielle bzw. Einlagerungslegierung. Eine Einlagerungslegierung ist ein Metallteilchen, bei welchem die Edelmetall- und Promoteratome mit Nichtmetallatomen, wie Bor, Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor etc., kombiniert sind.

**[0061]** Vorzugsweise sind mindestens etwa 80 % (Partikeldichte) der legierten Metallteilchen etwa 0,5 bis etwa 35 nm groß in ihrer größten Dimension, stärker bevorzugt etwa 1 bis etwa 20 nm in ihrer größten Dimension, noch stärker bevorzugt etwa 1 bis etwa 15 nm in ihrer größten Dimension, und am meisten bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 7 nm in ihrer größten Dimension.

**[0062]** Die legierten Metallteilchen müssen keine gleichförmige Zusammensetzung haben; die Zusammensetzungen können von Teilchen zu Teilchen, oder innerhalb der Teilchen selbst variieren. Zusätzlich kann der Katalysator weitere Teilchen umfassen, die aus dem Edelmetall allein oder dem Katalysator-Oberflächen-Promoter allein bestehen. Trotzdem ist es bevorzugt, dass die Zusammensetzung von Metallteilchen im Wesentlichen von Teilchen zu Teilchen und innerhalb jedes Teilchens gleichförmig ist und dass die Anzahl der Edelmetallatome im innigen Kontakt mit den Katalysator-Oberflächen-Promoter-Atomen maximiert wird. Es ist ebenfalls bevorzugt, obgleich nicht von wesentlicher Bedeutung, dass die Mehrzahl der Edelmetallatome mit einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legiert ist, und stärker bevorzugt, dass im Wesentlichen alle Edelmetallatome mit einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legiert sind. Es ist weiter bevorzugt, obgleich nicht von wesentlicher Bedeutung, dass die legierten Metallteilchen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers gleichmäßig verteilt sind.

**[0063]** Unabhängig davon, ob der Katalysator-Oberflächen-Promoter mit dem Edelmetall legiert ist, wird in der vorliegenden Erfindung angenommen, dass der Katalysator-Oberflächen-Promoter leicht oxidiert wird, wenn der Katalysator einem Oxidans über einen bestimmten Zeitraum ausgesetzt wird. Zum Beispiel tendiert ein elementarer Zinn-Katalysator-Oberflächen-Promoter zum Oxidieren unter Bildung von Sn(II)O, und Sn(II)O tendiert zum Oxidieren unter Bildung von Sn(IV)O<sub>2</sub>. Diese Oxidation kann zum Beispiel auftreten, wenn der

Katalysator an Luft für mehr als etwa 1 Stunde ausgesetzt ist. Obwohl eine solche Katalysator-Oberflächen-Promoter-Oxidation, wie zu beobachten war, keine signifikante schädliche Wirkung auf das Herauslösen von Edelmetall, das Edelmetall-Sintern, die Katalysatoraktivität oder die Katalysatorstabilität besitzt, so macht dies doch die Analyse der Konzentration von schädlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers schwieriger. Zum Beispiel kann, wie obenstehend erläutert, die Konzentration von schädlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (d. h. von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, welche die Edelmetallbeständigkeit gegenüber einem Herauslösen und Sintern vermindern und die Aktivität des Katalysators herabsetzen) durch Messen (beispielsweise unter Einsatz von TGA-MS) der Menge an CO, das von dem Katalysator unter hohen Temperaturen in einer inerten Atmosphäre desorbiert, bestimmt werden. Allerdings nimmt man in der vorliegenden Erfindung an, dass, wenn ein oxidiertes Katalysator-Oberflächen-Promoter an der Oberfläche vorliegt, die Sauerstoffatome von dem oxidierten Katalysator-Oberflächen-Promoter dazu neigen, mit Kohlenstoffatomen des Trägers bei hohen Temperaturen in einer inerten Atmosphäre zu reagieren unter Bildung von CO, wodurch die falsche Vorstellung von noch schädlicheren sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Trägers, als tatsächlich vorhanden sind, entsteht. Solche Sauerstoffatome eines oxidierten Katalysator-Oberflächen-Promoters können auch den Erhalt einer zuverlässigen Voraussage des Herauslösen von Edelmetall, des Edelmetall-Sinterns und der Katalysatoraktivität durch eine einfache Messung (beispielsweise mittels Photoelektronen-Spektroskopie mit Röntgenstrahl-anregung) von Sauerstoffatomen an der Katalysatoroberfläche beeinträchtigen.

**[0064]** Somit ist es, wenn der Katalysator mindestens einen Katalysator-Oberflächen-Promoter umfasst, welcher einem Oxidans ausgesetzt wurde und dadurch oxidiert wurde (z. B. wenn der Katalysator an Luft für mehr als etwa 1 Stunde ausgesetzt wurde) bevorzugt, dass der Katalysator-Oberflächen-Promoter zuerst im Wesentlichen reduziert wird (wodurch die Sauerstoffatome des oxidierten Katalysator-Oberflächen-Promoters von der Oberfläche des Katalysators entfernt werden), bevor versucht wird, die Menge der schädlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers zu bestimmen. Diese Reduktion wird vorzugsweise durch Erwärmen des Katalysators auf eine Temperatur von etwa 500°C während etwa 1 Stunde in einer im Wesentlichen aus H<sub>2</sub> bestehenden Atmosphäre erreicht. Die Messung der schädlichen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche erfolgt vorzugsweise (a) nach dieser Reduktion, und (b) bevor die Oberfläche an ein Oxidans im Anschluss an die Reduktion ausgesetzt wird. Am meisten bevorzugt erfolgt die Messung unmittelbar nach der Reduktion.

**[0065]** Die bevorzugte Konzentration von Metallteilchen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers hängt zum Beispiel von der Größe der Metallteilchen, der spezifischen Oberfläche des Kohlenstoffträgers und der Konzentration des Edelmetalls auf dem Katalysator ab. Es wird in der vorliegenden Erfindung angenommen, dass im Allgemeinen die bevorzugte Konzentration von Metallteilchen ungefähr etwa 3 bis etwa 1500 Teilchen/μm<sup>2</sup> beträgt (d. h. Zahl der Metallteilchen pro μm<sup>2</sup> der Oberfläche des Kohlenstoffträgers), insbesondere wo: (a) mindestens etwa 80 % (Partikeldichte) der Metallteilchen etwa 1,5 bis etwa 7 nm groß sind in ihrer größten Dimension, (b) der Kohlenstoffträger eine spezifische Oberfläche von etwa 750 bis etwa 2100 m<sup>2</sup>/g besitzt (d. h. m<sup>2</sup> Oberfläche des Kohlenstoffträgers pro Gramm Kohlenstoffträger) und (c) die Konzentration an Edelmetall an der Kohlenstoffträgeroberfläche etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% beträgt ([Masse des Edelmetalls ÷ Gesamtmasse des Katalysators] × 100 %). In stärker bevorzugten Ausführungsformen sind schmalere Bereiche für die Metallteilchenkonzentrationen und Edelmetallkonzentrationen erwünscht. In einer derartigen Ausführungsform ist die Konzentration von Metallteilchen etwa 15 bis etwa 800 Teilchen/μm<sup>2</sup>, und die Konzentration von Edelmetall an der Kohlenstoffträgeroberfläche ist etwa 2 bis etwa 10 Gew.-%. In einer noch stärker bevorzugten Ausführungsform ist die Konzentration von Metallteilchen etwa 15 bis etwa 600 Teilchen/μm<sup>2</sup>, und die Konzentration von Edelmetall an der Kohlenstoffträgeroberfläche ist etwa 2 bis etwa 7,5 Gew.-%. In der am meisten bevorzugten Ausführungsform ist die Konzentration der Metallteilchen etwa 15 bis etwa 400 Teilchen/μm<sup>2</sup>, und die Konzentration von Edelmetall an der Kohlenstoffträgeroberfläche ist etwa 5 Gew.-%. Die Konzentration von Metallteilchen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers kann mit Hilfe von im Fachbereich bekannten Verfahren bestimmt werden.

## B. Verfahren zur Herstellung des Oxidationskatalysators

### 1. Desoxidierung des Kohlenstoffträgers

**[0066]** Die Oberfläche des Kohlenstoffträgers wird vorzugsweise desoxidiert, bevor das Edelmetall darauf abgeschieden wird. Vorzugsweise wird die Oberfläche mit Hilfe einer Hochtemperatur-Desoxidierungsbehandlung desoxidiert. Eine solche Behandlung kann ein Einzelschritt- oder ein Mehrschritt-Schema sein, welches in jedem Fall zu einer chemischen Gesamtreduktion von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers führt.

**[0067]** Bei einer Zweistufen-Hochtemperatur-Desoxidierungsbehandlung wird der Kohlenstoffträger zuerst mit einem gasförmigen oder Flüssigphasen-Oxidationsmittel behandelt, um sauerstoffhaltige Funktionalitäten in relativ niedrigeren Oxidationszuständen (z. B. Ketone, Aldehyde und Alkohole) in Funktionalitäten in relativ höheren Oxidationszuständen (z. B. Carbonsäuren) umzuwandeln, die leichter von der Oberfläche bei hohen Temperaturen abzuspalten sind. Repräsentative Flüssigphasen-Oxidationsmittel schließen Salpetersäure,  $H_2O_2$ , Chromsäure und Hypochlorit ein, wobei konzentrierte Salpetersäure, die etwa 10 bis etwa 80 Gramm  $HNO_3$  pro 100 Gramm wässrige Lösung umfasst, bevorzugt ist. Repräsentative gasförmige Oxidanzien schließen molekularen Sauerstoff, Ozon, Stickstoffdioxid und Salpetersäuredämpfe ein. Salpetersäuredämpfe sind das bevorzugte Oxidationsmittel. Bei einem flüssigen Oxidans sind Temperaturen im Bereich von etwa  $60^\circ C$  bis etwa  $90^\circ C$  zweckmäßig, doch bei gasförmigen Oxidanzien ist es häufig vorteilhaft, Temperaturen von etwa  $50^\circ C$  bis etwa  $500^\circ C$  oder höher zu verwenden. Die Zeit, während welcher der Kohlenstoff mit dem Oxidans behandelt wird, kann von etwa 5 Minuten bis zu etwa 10 Stunden stark schwanken. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit etwa 30 Minuten bis etwa 6 Stunden. Versuchsergebnisse zeigen, dass die Kohlenstoffbelastung, Temperatur, Oxidans-Konzentration etc. in dem ersten Behandlungsschritt nicht im engeren Sinne kritisch sind, was die Erzielung der gewünschten Oxidation des Kohlenstoffmaterials angeht, und können somit durch Zweckmäßigkeitsüberlegungen über einen weiten Bereich bestimmt sein. Die höchstmögliche Kohlenstoffbelastung ist aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt.

**[0068]** In dem zweiten Schritt wird der oxidierte Kohlenstoffträger pyrolysiert (d. h. erwärmt) bei einer Temperatur vorzugsweise im Bereich von etwa  $500^\circ C$  bis etwa  $1500^\circ C$ , und stärker bevorzugt etwa  $600^\circ C$  bis etwa  $1200^\circ C$  in einer Stickstoff-, Argon-, Helium- oder anderen nichtoxidierenden Umgebung (d. h. einer Umgebung, die im Wesentlichen aus keinem Sauerstoff besteht), um die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen von der Kohlenstoffoberfläche zu vertreiben. Bei Temperaturen von höher als etwa  $500^\circ C$  kann eine Umgebung verwendet werden, welche eine geringe Menge an Ammoniak (oder irgendeiner anderen chemischen Einheit, die  $NH_3$  während der Pyrolyse erzeugt), Dampf oder Kohlendioxid umfasst, die alle die Pyrolyse unterstützen können. Wenn die Temperatur des Kohlenstoffträgers jedoch auf Temperaturen von weniger als etwa  $500^\circ C$  abgekühlt wird, kann das Vorliegen von sauerstoffhaltigen Gasen, wie von Dampf oder Kohlendioxid, zu der Neubildung von Oberflächenoxiden führen und wird somit vorzugsweise vermieden. Folglich wird die Pyrolyse vorzugsweise in einer nichtoxidierenden Atmosphäre (z. B. Stickstoff, Argon oder Helium) durchgeführt. In einer Ausführungsform umfasst die nichtoxidierende Atmosphäre Ammoniak, welches Tendenz hat, einen aktiveren Katalysator in einer kürzeren Zeit im Vergleich mit der Pyrolyse in den anderen Atmosphären zu erzeugen. Die Pyrolyse kann zum Beispiel mit Hilfe eines Drehofens, eines Wirbelbettreaktors oder eines herkömmlichen Ofens erfolgen.

**[0069]** Der Kohlenstoffträger wird allgemein über einen Zeitraum von etwa 5 Minuten bis etwa 60 Stunden, vorzugsweise etwa 10 Minuten bis etwa 6 Stunden pyrolysiert. Kürzere Zeiten sind bevorzugt, weil ein längeres Aussetzen des Kohlenstoffs an erhöhte Temperaturen leicht zu einer Verringerung der Aktivität des Katalysators führt. Ohne an irgendeine spezielle Theorie gebunden zu sein, nimmt man in der vorliegenden Erfindung an, dass ein längeres Erwärmen bei pyrolytischen Temperaturen die Bildung von Graphit begünstigt, welcher eine weniger bevorzugte Form eines Kohlenstoffträgers ist, weil er normalerweise einen geringen Oberflächenbereich aufweist. Wie obenstehend erläutert, kann ein aktiverer Katalysator in einer kürzeren Zeit durch die Anwendung einer Atmosphäre, die Ammoniak beinhaltet, hergestellt werden.

**[0070]** In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung erfolgt die Hochtemperatur-Desoxidierung in einem einzigen Schritt. Diese Einzelschrittbehandlung kann lediglich in der Durchführung des Pyrolyseschritts der obenstehend erläuterten zweistufigen Hochtemperatur-Desoxidierungsbehandlung erfolgen. Stärker bevorzugt jedoch besteht die Einzelschrittbehandlung aus der Pyrolyse des Kohlenstoffträgers wie obenstehend beschrieben, während gleichzeitig ein Gasstrom hindurchgeleitet wird, welcher  $N_2$ ,  $NH_3$  (oder jegliche andere chemische Einheit, welche  $NH_3$  während der Pyrolyse erzeugt) und Dampf über dem Kohlenstoff umfasst. Obwohl dies kein kritisches Merkmal dieser Erfindung ist, ist die Strömungsrate des Gasstroms vorzugsweise schnell genug, um einen ausreichenden Kontakt zwischen den Frischgasreaktanten und der Kohlenstoffoberfläche zu erzielen, jedoch langsam genug, um einen übermäßigen Kohlenstoffgewichtsverlust und Materialverschwendung zu vermeiden. Ein nichtreaktives Gas kann als ein Verdünnungsmittel zur Verhinderung eines starken Gewichtsverlusts des Kohlenstoffs verwendet werden.

## 2. Abscheidung des/der Edelmetalle

**[0071]** Verfahren, welche zur Abscheidung des Edelmetalls auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers angewandt werden, sind im Fachbereich allgemein bekannt und schließen Flüssigphasenverfahren, wie Reaktionsabscheidungstechniken (z. B. Abscheidung mittels Reduktion von Edelmetallverbindungen und Abscheidung

mittels Hydrolyse von Edelmetallverbindungen), Ionenaustauschtechniken, Überschuss-Lösungs-Imprägnierung und Anfangsfeuchtigkeitsimprägnierung; Dampfphasenverfahren, wie physikalische Abscheidung und chemische Abscheidung; Ausfällung; elektrochemische Abscheidung; und stromlose Abscheidung, ein. Siehe allgemein bei Cameron, D.S., Cooper, S.J., Dodgson, I.L., Harrison, B., und Jenkins, J.W. "Carbons as Supports for Precious Metal Catalysts" (Kohlenstoffe als Träger für Edelmetallkatalysatoren), *Catalysis Today*, 7, 113–137 (1990). Katalysatoren, welche Edelmetalle an der Oberfläche eines Kohlenstoffträgers umfassen, sind ebenfalls kommerziell verfügbar, z. B. Aldrich Katalog Nr. 20 593–1, 5 % Platin auf Aktivkohle (Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI); Aldrich Katalog Nr. 20 568–0, 5 % Palladium auf Aktivkohle.

**[0072]** Vorzugsweise wird das Edelmetall mittels einer reaktiven Abscheidungstechnik, umfassend das Kontaktieren des Kohlenstoffträgers mit einer ein Salz des Edelmetalls umfassenden Lösung und das anschließende Hydrolysieren des Salzes, abgeschieden. Ein Beispiel für ein geeignetes Platinsalz, welches relativ billig ist, ist Hexachlorplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ). Die Verwendung dieses Salzes zur Abscheidung von Platin auf einem Kohlenstoffträger mittels hydrolytischer Abscheidung wird in Beispiel 3 erläutert.

**[0073]** In einer Ausführungsform dieser Erfindung wird das Edelmetall auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers unter Verwendung einer Lösung, welche ein Salz eines Edelmetalls in einem seiner stärker reduzierten Oxidationszustände umfasst, abgeschieden. Zum Beispiel wird statt der Verwendung eines Salzes von Pt (IV) (z. B.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) ein Salz von Pt(II) verwendet. In einer anderen Ausführungsform wird Platin in seinem elementaren Zustand (z. B. kolloidales Platin) verwendet. Die Verwendung dieser stärker reduzierten Metallvorläufer führt zu einer geringeren Oxidation des Kohlenstoffträgers und daher zur Bildung von weniger sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Trägers, während das Edelmetall auf der Oberfläche abgeschieden wird. Ein Beispiel für ein Pt(II)-Salz ist  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . Ein weiteres möglicherweise nützliches Pt(II)-Salz ist Diammindinitroplatin(II). Das Beispiel 11 zeigt, dass die Verwendung dieses Salzes zur Abscheidung des Edelmetalls einen Katalysator liefert, welcher gegenüber einem Herauslösen beständiger ist als ein Katalysator, welcher unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  als Metallvorläufer hergestellt wurde. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass Diammindinitroplatin(II) Ammoniak in-situ während der Reduktion erzeugt, welches die Entfernung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers weiter beschleunigt. Dieser Vorteil sollte jedoch gegen eine mögliche Explosionsgefahr in Verbindung mit der Verwendung von Diammindinitroplatin(II) abgewogen werden.

### 3. Abscheidung eines/von Katalysator-Oberflächen-Promoter(n)

**[0074]** (Ein) Katalysator-Oberflächen-Promoter können auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers vor, gleichzeitig mit oder nach der Abscheidung des Edelmetalls auf der Oberfläche abgeschieden werden. Verfahren, die zur Abscheidung eines Promoters auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers angewandt werden, sind im Fachbereich allgemein bekannt und schließen die gleichen Verfahren ein, die zur Abscheidung eines obenstehend erläuterten Edelmetalls angewandt werden. In einer Ausführungsform wird eine Salzlösung, welche einen Promoter umfasst, zur Abscheidung des Katalysator-Oberflächen-Promoters eingesetzt. Ein geeignetes Salz, das zur Abscheidung von Bismut verwendet werden kann, ist  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ein geeignetes Salz, das zur Abscheidung von Eisen verwendet werden kann, ist  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , und ein geeignetes Salz, das zur Abscheidung von Zinn verwendet werden kann, ist  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Es sollte erkannt werden, dass mehr als ein Katalysator-Oberflächen-Promoter auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abgeschieden werden kann. Die Beispiele 13, 14, 15 und 17 zeigen die Abscheidung eines Promoters auf einer Kohlenstoffoberfläche mit einer einen Promoter umfassenden Salzlösung. Das Beispiel 18 zeigt die Abscheidung von mehr als einem Promoter (d. h. Eisen und Sn) auf einer Kohlenstoffoberfläche unter Verwendung von Salzlösungen, welche die Promoter umfassen.

**[0075]** Wie obenstehend erwähnt, ist ein Katalysator, welcher ein mit mindestens einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legiertes Edelmetall umfasst, besonders bevorzugt. Es gibt eine Vielzahl möglicher Herstellungstechniken, die im Fachgebiet bekannt sind, welche zur Bildung einer Mehrmetalllegierung an Trägeroberflächen angewandt werden können. Siehe z. B. V. Ponc & G. C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys* (Katalyse durch Metalle und Legierungen) "Studies in Surface Science and Catalysis", Bd. 95 (B. Delmon. & J.T. Yates, Berat. Hrsg., Elsevier Science B.V., Amsterdam, Niederlande).

**[0076]** In einer der stärker bevorzugten Ausführungsformen wird die reaktive Abscheidung zur Bildung von Metallteilchen, welche ein mit einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legiertes Edelmetall enthalten, angewandt. Die reaktive Abscheidung kann zum Beispiel die reduktive Abscheidung umfassen, bei welcher eine Oberfläche eines Kohlenstoffträgers mit einer Lösung kontaktiert wird, die Folgendes umfasst: (a) ein Reduk-

tionsmittel; und (b) (i) eine das Edelmetall umfassende Verbindung und eine den Promoter umfassende Verbindung, oder (ii) eine sowohl das Edelmetall als auch den Promoter umfassende Verbindung. Ein breiter Bereich an Reduktionsmitteln kann zum Einsatz kommen, wie Natriumborhydrid, Formaldehyd, Ameisensäure, Natriumformiat, Hydrazinhydrochlorid, Hydroxylamin und Hypophosphorsäure. Verbindungen, die ein Edelmetall und/oder einen Promoter umfassen, schließen zum Beispiel ein:

1. Halogenidverbindungen. Diese schließen zum Beispiel  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{Pt}_2\text{Br}_6^{2-}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_4^{1-}$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{RuCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{SnCl}_3)^{1-}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ReCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{TiCl}_4$  ein.
2. Oxid- und Oxychloridverbindungen. Diese schließen zum Beispiel  $\text{RuO}_4^{2-}$  und  $\text{M}_2\text{SnO}_4$  ein.
3. Nitratverbindungen. Diese schließen zum Beispiel  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ein.
4. Aminkomplexe. Diese schließen zum Beispiel  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ;  $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ ,  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$  und  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  ein.
5. Phosphinkomplexe. Diese schließen zum Beispiel  $\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{IrCl-CO}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ;  $\text{PtClH}(\text{PR}_3)_2$  ein, worin jedes R unabhängig ein Kohlenwasserstoff, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl etc. ist.
6. Organometallische Komplexe. Diese schließen zum Beispiel  $\text{Pt}_2(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}_4$ ;  $\text{Pd}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$ ;  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{OOO})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{OOO})$ ;  $\text{K}[\text{Sn}(\text{HCOO})_3]$ ;  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ;  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ;  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}$ ;  $\text{Sn}_3(\text{CH}_3)_4$ ; und  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  ein, wobei jedes R unabhängig ein Kohlenwasserstoff, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl etc. ist.
7. Edelmetall/Promoter-Komplexe. Diese schließen zum Beispiel  $\text{Pt}_3(\text{SnCl}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_3$  und  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$  ein.

**[0077]** Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Hydrolysereaktionen angewandt, um ein mit einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legiertes Edelmetall abzuscheiden. In diesem Fall werden das Edelmetall und Promoter enthaltende Liganden gebildet und danach hydrolysiert unter Bildung von gut gemischten Metalloxid- und Metallhydroxid-Clustern an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers. Die Liganden können beispielsweise durch Kontaktieren der Oberfläche des Trägers mit einer Lösung, welche (a) eine das Edelmetall umfassende Verbindung und eine den Promoter umfassende Verbindung oder (b) eine sowohl das Edelmetall als auch den Promoter umfassende Verbindung umfasst, gebildet werden. Geeignete Verbindungen, welche ein Edelmetall und/oder einen Promoter umfassen, werden obenstehend bezüglich der reduktiven Abscheidung aufgeführt. Die Hydrolyse der Liganden kann zum Beispiel durch Erwärmen (z. B. bei einer Temperatur von mindestens etwa  $60^\circ\text{C}$ ) der Mischung erreicht werden. Beispiel 17 zeigt weiter die Anwendung von Hydrolysereaktionen zur Abscheidung eines mit einem Katalysator-Oberflächen-Promoter (d. h. Eisen) legierten Edelmetalls (d. h. Platin).

**[0078]** Zusätzlich zu den obenstehend beschriebenen reaktiven Abscheidungstechniken gibt es zahlreiche andere Techniken, die zur Bildung der Legierung angewandt werden können. Diese schließen zum Beispiel ein:

1. Bilden der Legierung durch Einführen von Metallverbindungen (die einfach oder komplex sein können und kovalent oder ionisch sein können) auf die Oberfläche des Trägers mittels Imprägnierung, Adsorption von einer Lösung und/oder Ionenaustausch.
2. Bilden der Legierung durch Vakuum-Co-Abscheidung von das Edelmetall und Promoter enthaltenden Metalldämpfen auf die Oberfläche.
3. Bilden der Legierung durch Abscheiden von einem oder mehreren Metallen auf ein zuvor abgeschiedenes Metall, das zur Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems gehört (d. h. Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt) beispielsweise mittels elektrochemischem oder stromlosem Beschichten.
4. Bilden der Legierung durch: (a) Abscheiden von Metalle enthaltenden Metallkomplexen im Null-Valenz-Zustand (z. B. Carbonyl, Piallyl oder Cyclopentadienylkomplexe des Edelmetalls und des Promoters) an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers; und (b) Entfernen der Liganden beispielsweise durch Erwärmung oder Reduktion unter Bildung der Legierungsteilchen an der Oberfläche.
5. Bilden der Legierung durch Kontaktieren einer Lösung, die eine Metallverbindung (z. B. ein Metallchlorid oder eine Metallalkylverbindung) enthält, mit einem zuvor abgeschiedenen Metallhydrid, das ein zu der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems gehörendes Metall enthält.
6. Bilden der Legierung durch Co-Abscheidung, entweder gleichzeitig oder nacheinander, von Metallkomplexen (entweder zuvor gebildet oder in situ gebildet), welche das/die Edelmetalle) und Promoter enthalten, an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers.
7. Bilden der Legierung durch Vorbildung von Legierungspartikeln als Kolloide oder Aerosole und anschließendes Abscheiden der vorgebildeten Legierungsteilchen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers. Der Erläuterung halber ist zu sagen, dass kolloidale Teilchen, die Platin und Eisen enthalten, leicht durch Siedenlassen einer verdünnten Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit einer Natriumcitratlösung gebildet werden. Schützende Mittel (z. B. Kohlehydrate, Polymere, lipophile quaternäre Stickstoffsalze) können verwendet werden, um das Wachstum der Metalllegierungsteilchen wirksam zu regulieren. Diese Technik ist daher häufig nützlich, um eine schmale Verteilung von Legierungsteilchengrößen zu bilden.

**[0079]** Es sollte erkannt werden, dass die obenstehend erläuterten Techniken zur Bildung einer Legierung lediglich der Erläuterung dienen und nicht erschöpfend sind. Unter Anwendung der Lehren dieser Patentbeschreibung und des allgemeinen Kenntnisstands in dem Fachbereich kann ein Durchschnittsfachmann routinemäßig ermitteln, welche der zahlreichen im Fachbereich bekannten Legierungs-Herstellungstechniken für einen speziellen Verwendungszweck geeignet sind.

**[0080]** Unabhängig von der zur Bildung der Legierung angewandten Technik ist es, nachdem die Metalle an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abgeschieden wurden, häufig bevorzugt, den Träger mit Hilfe beispielsweise einer subatmosphärischen nicht-oxidierenden Umgebung (vorzugsweise  $N_2$ , einem Edelgas, oder beiden) zu trocknen. Die Verwendung eines Trocknungsschritts ist besonders bevorzugt, in welchem die Oberfläche des Trägers im Anschluss durch Erwärmen der Oberfläche zu reduzieren ist (und noch stärker bevorzugt, in welchem das Erwärmen in einer nichtoxidierenden Umgebung durchzuführen ist). Vorzugsweise wird der Träger getrocknet, um den Feuchtigkeitsgehalt des Trägers auf weniger als etwa 5 Gew.-% zu verringern.

**[0081]** Es sollte erkannt werden, dass das Reduzieren der Oberfläche des Kohlenstoffträgers nach der Abscheidung des/der Edelmetalle) und Katalysator-Oberflächen-Promoter(n) typischerweise den Grad des mit einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legierten Edelmetalls erhöht. Eine solche Reduktion hat auch häufig die Tendenz, die Teilchenzahl, die innerhalb des bevorzugten Größenbereichs liegt, zu erhöhen.

#### 4. Reduktion der Kohlenstoffträgeroberfläche

**[0082]** Nachdem der Kohlenstoffträger mit dem/den Edelmetallen) (und Katalysator-Oberflächen-Promoter(en), sofern vorhanden) imprägniert wurde, wird die Oberfläche des Katalysators vorzugsweise reduziert. Die Oberfläche des Katalysators kann geeigneter Weise zum Beispiel durch Erwärmen der Oberfläche bei einer Temperatur von mindestens etwa  $400^\circ\text{C}$  reduziert werden. Es ist besonders bevorzugt, diese Erwärmung in einer nicht-oxidierenden Umgebung (z. B. Stickstoff, Argon oder Helium) durchzuführen. Es ist ebenfalls stärker bevorzugt, dass die Temperatur höher ist als etwa  $500^\circ\text{C}$ . Noch stärker bevorzugt beträgt die Temperatur etwa  $550^\circ\text{C}$  bis etwa  $1200^\circ\text{C}$ , und am meisten bevorzugt von etwa  $550^\circ\text{C}$  bis etwa  $900^\circ\text{C}$ . Temperaturen von weniger als  $400^\circ\text{C}$  tendieren dazu, ungenügend zu sein für die Entfernung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen von der Oberfläche des Kohlenstoffträgers. Andererseits tendieren Temperaturen von höher als  $1200^\circ\text{C}$  dazu, die Aktivität des Katalysators zu verringern. Temperaturen von etwa  $400^\circ\text{C}$  bis etwa  $500^\circ\text{C}$  werden vorzugsweise nur angewandt, wenn die Oberfläche des Kohlenstoffträgers ein Kohlenstoffatom-zu-Sauerstoffatom-Verhältnis von mindestens etwa 20 : 1 besitzt, bevor das Edelmetall auf der Oberfläche abgeschieden wird.

**[0083]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche des Katalysators durch ein Verfahren reduziert, welches das Aussetzen der Oberfläche an eine reduzierende Umgebung umfasst. Zum Beispiel kann vor dem Erwärmen die Katalysatorprobe mit einem Flüssigphasen-Reduktionsmittel, wie Formaldehyd oder Ameisensäure, vorbehandelt werden. Noch stärker bevorzugt wird das Erwärmen in Gegenwart eines Gasphasen-Reduktionsmittels durchgeführt (das Verfahren zur Erwärmung des Katalysators in Gegenwart eines Gasphasen-Reduktionsmittels wird manchmal als "Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktion" bezeichnet). Verschiedene Gasphasen-Reduktionsmittel können während des Erwärmens eingesetzt werden, einschließlich, aber nicht beschränkt auf,  $H_2$ , Ammoniak und Kohlenmonoxid. Wasserstoffgas ist am meisten bevorzugt, weil die geringe Molekülgröße von Wasserstoff ein besseres Eindringen in die tiefsten Poren des Kohlenstoffträgers erlaubt. Vorzugsweise besteht der Rest des Gases im Wesentlichen aus einem nichtoxidierenden Gas, wie Stickstoff, Argon oder Helium. Das Gas kann jedwede begrenzte Konzentration an  $H_2$  umfassen, gleichwohl sind  $H_2$ -Konzentrationen von weniger als etwa 1,0 % nachteilig aufgrund der Zeit, die sie leicht benötigen, um die Oberfläche des Trägers zu reduzieren. Vorzugsweise umfasst das Gas etwa 5 bis etwa 50 Vol.-%  $H_2$  und am meisten bevorzugt etwa 5 bis etwa 25 Vol.-%  $H_2$ .

**[0084]** Der bevorzugte Aufwand an Zeit, während welcher die Katalysatoroberfläche erwärmt wird, hängt von der Rate der Massenübertragung des Reduktionsmittels auf die Katalysatoroberfläche ab. Wenn das Reduktionsmittel ein nicht-oxidierendes Gas ist, welches etwa 10 bis etwa 20 Vol.-%  $H_2$  umfasst, wird die Oberfläche vorzugsweise über einen Zeitraum von etwa 15 Minuten bis etwa 24 Stunden bei einer Temperatur von etwa  $550^\circ\text{C}$  bis etwa  $900^\circ\text{C}$  mit einer Raumgeschwindigkeit innerhalb eines Bereichs von etwa 1 bis etwa  $5000\text{ h}^{-1}$  erwärmt. Stärker bevorzugt beträgt die Raumgeschwindigkeit etwa 10 bis etwa  $2500\text{ h}^{-1}$ , und noch stärker bevorzugt etwa 50 bis etwa  $750\text{ h}^{-1}$ . In der am meisten bevorzugten Ausführungsform wird die Wärmebehandlung bei den obenstehenden bevorzugten Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten über einen Zeitraum von etwa 1 bis etwa 10 Stunden durchgeführt. Ein Erwärmen der Oberfläche bei Raumgeschwindigkeiten von weniger als etwa  $1\text{ h}^{-1}$  ist nachteilig, weil die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Koh-

lenstoffträgers möglicherweise nicht ausreichend zerstört werden. Andererseits ist ein Erwärmen der Oberfläche bei Raumgeschwindigkeiten von höher als etwa  $5000 \text{ h}^{-1}$  nicht wirtschaftlich.

**[0085]** Bereits vorher vorliegende sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers sind allgemein nicht erforderlich oder gar erwünscht, um eine ausreichende Edelmetall-Dispergierung und -Retention zu erzielen. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass dieser Erwärmungsschritt die Platin-Kohlenstoff-Wechselwirkung auf den Katalysator durch die Entfernung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers, einschließlich jener, die durch Abscheiden des Edelmetalls auf die Oberfläche gebildet werden, erhöht. Man nimmt an, dass diese sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen instabile Ankerungsstellen für das Edelmetall sind, weil sie dazu neigen, die möglicherweise stärkeren  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Edelmetall und dem Kohlenstoffträger zu beeinträchtigen. Ein Erwärmen allein baut viele der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers ab und entfernt sie dadurch. Allerdings können durch Erwärmen der Oberfläche in Gegenwart eines Reduktionsmittels (z. B.  $\text{H}_2$ ) mehr sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen eliminiert werden.

**[0086]** Wenn das Kohlenstoffatom-zu-Sauerstoffatom-Verhältnis an der Oberfläche des Kohlenstoffträgers weniger als etwa 20 : 1 beträgt, bevor das Edelmetall auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden wird, wird die Oberfläche vorzugsweise unter Anwendung der obenstehend beschriebenen Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktionsbehandlung bei einer Temperatur von höher als etwa  $500^\circ\text{C}$  reduziert, obwohl die Oberfläche wahlweise mit anderen reduzierenden Umgebungen zusätzlich zu einer Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktion behandelt werden kann. Wenn demgegenüber die Oberfläche des Kohlenstoffträgers ein Kohlenstoffatom-zu-Sauerstoffatom-Verhältnis besitzt, welches mindestens etwa 20 : 1 beträgt, bevor das Edelmetall auf die Oberfläche abgeschieden wird, können verschiedene alternative reduzierende Umgebungen an Stelle der Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktion verwendet werden.

**[0087]** Die Oberfläche des Katalysators kann mindestens zum Teil durch Behandeln mit einem Amin, wie Harnstoff, einer Lösung, welche Ammoniumionen umfasst (z. B. Ammoniumformiat oder Ammoniumoxalat) oder Ammoniakgas reduziert werden, wobei Ammoniakgas oder eine Ammoniumionen umfassende Lösung am meisten bevorzugt ist. Diese Amin-Behandlung wird vorzugsweise zusätzlich zu anderen Reduktionsbehandlungen angewandt, und wird am meisten bevorzugt vor der Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktion angewandt. Bei einer solchen Ausführungsform wird das Edelmetall auf der Oberfläche durch deren Behandlung mit einer Ammoniumionen umfassenden Edelmetall-Vorläuferlösung abgeschieden. Alternativ kann, nachdem das Edelmetall auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden wurde, der Träger mit einer Ammoniumionen umfassenden Lösung gewaschen werden oder mit einem Ammoniak umfassenden Gas kontaktiert werden. Am meisten bevorzugt wird die Katalysatoroberfläche mit verdünntem wässrigen Ammoniak nach der Abscheidung des Edelmetalls gewaschen. In diesem Fall wird der Katalysator zu reinem Wasser hinzugegeben und einige Stunden umgerührt, um die Oberfläche des Katalysators zu benetzen. Als Nächstes wird unter Fortsetzung des Umrührens der Katalysatoraufschlämmung eine Ammoniumionen umfassende Lösung der Katalysatoraufschlämmung in einer Menge zugegeben, die ausreicht, um einen pH-Wert von höher als etwa 7, stärker bevorzugt von etwa 8 bis etwa 12, und am meisten bevorzugt von etwa 9,5 bis etwa 11,0 zu ergeben. Da die Temperatur und der Druck nicht kritisch sind, wird dieser Schritt vorzugsweise bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt. Das Beispiel 10 zeigt weiter diese Reduktionsbehandlung.

**[0088]** Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) kann ebenfalls verwendet werden, um die Oberfläche des Katalysators zu reduzieren. Wie bei der Amin-Behandlung wird diese Behandlung vorzugsweise zusätzlich zu anderen Reduktionsbehandlungen angewandt und wird am meisten bevorzugt vor der Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktion angewandt. Vorzugsweise wird nach der Abscheidung des Edelmetalls auf die Oberfläche des Trägers der Träger mit einer Lösung von  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von  $\text{NaOH}$  bei einem pH-Wert von etwa 8 bis etwa 14 während eines Zeitraums von etwa 15 bis etwa 180 Minuten gewaschen. Die verwendete Menge an  $\text{NaBH}_4$  ist vorzugsweise ausreichend, um das gesamte Edelmetall zu reduzieren. Da die Temperatur und der Druck nicht kritisch sind, wird dieser Schritt vorzugsweise bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt. Das Beispiel 12 zeigt weiter diese Reduktionsbehandlung.

**[0089]** Es sollte erkannt werden, dass jede der obenstehenden Behandlungen, die zur Reduktion der Oberfläche des Katalysators angewandt werden können, auch zur Desoxidierung der Oberfläche des Kohlenstoffträgers angewandt werden können, bevor das Edelmetall auf der Oberfläche abgeschieden wird.

### C. Einsatz des Oxidationskatalysators

**[0090]** Der obenstehend beschriebene Katalysator kann für Flüssigphasen-Oxidationsreaktionen verwendet



werden. Beispiele für solche Reaktionen schließen die Oxidation von Alkoholen und Polyolen zur Bildung von Aldehyden, Ketonen und Säuren (z. B. die Oxidation von 2-Propanol zur Bildung von Aceton und die Oxidation von Glycerol zur Bildung von Glyceraldehyd, Dihydroxyaceton oder Glycerinsäure); die Oxidation von Aldehyden zur Bildung von Säuren (z. B. die Oxidation von Formaldehyd zur Bildung von Ameisensäure und die Oxidation von Furfural zur Bildung von 2-Furancarbonsäure); die Oxidation von tertiären Aminen zur Bildung von sekundären Aminen (z. B. die Oxidation von Nitrilotriessigsäure ("NTA") zur Bildung von Iminodiessigsäure ("IDA")); die Oxidation von sekundären Aminen zur Bildung von primären Aminen (z. B. die Oxidation von IDA zur Bildung von Glycin); und die Oxidation verschiedener Säuren (z. B. Ameisensäure oder Essigsäure) zur Bildung von Kohlendioxid und Wasser ein.

**[0091]** Der obenstehend beschriebene Katalysator ist besonders nützlich bei Flüssigphasen-Oxidationsreaktionen bei pH-Werten von weniger als 7, und insbesondere bei pH-Werten von weniger als 3. Dieser ist ebenfalls besonders nützlich in Gegenwart von Lösungsmitteln, Reaktanten, Zwischenprodukten oder Produkten, die Edelmetalle solubilisieren. Eine derartige Reaktion ist die Oxidation von PMIDA, einem Salz von PMIDA oder einem Ester von PMIDA zur Bildung von N-(Phosphonomethyl)-glycin, einem Salz von N-(Phosphonomethyl)-glycin oder einem Ester von N-(Phosphonomethyl)-glycin in einer Umgebung mit pH-Werten im Bereich von etwa 1 bis etwa 2. Die untenstehende Beschreibung offenbart im Besonderen den Einsatz des obenstehend beschriebenen Katalysators zur Herbeiführung der oxidativen Abspaltung von PMIDA, einem Salz von PMIDA, oder eines Esters von PMIDA zur Bildung von N-(Phosphonomethyl)-glycin, einem Salz von N-(Phosphonomethyl)-glycin oder einem Ester von N-(Phosphonomethyl)-glycin. Es sollte jedoch erkannt werden, dass die weiter unten beschriebenen Prinzipien allgemein auf andere oxidative Flüssigphasenreaktionen anwendbar sind, insbesondere jene bei pH-Werten von weniger als 7 und jene, an welchen Lösungsmittel, Reaktanten, Zwischenprodukte oder Produkte beteiligt sind, welche Edelmetalle solubilisieren.

**[0092]** Um die PMIDA-Oxidationsreaktion zu beginnen, ist es bevorzugt, den Reaktor mit dem PMIDA-Substrat (d. h. PMIDA, einem Salz von PMIDA oder einem Ester von PMIDA), Katalysator und einem Lösungsmittel in Gegenwart von Sauerstoff zu befüllen. Das Lösungsmittel ist am meisten bevorzugt Wasser, gleichwohl sind andere Lösungsmittel (z. B. Eisessig) ebenso geeignet.

**[0093]** Die Reaktion kann in einer breiten Vielzahl an satzweisen bzw. diskontinuierlichen, halbkontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktorsystemen durchgeführt werden. Die Konfiguration des Reaktors ist nicht kritisch. Geeignete herkömmliche Reaktorkonfigurationen schließen zum Beispiel Rührtankreaktoren, Festbettreaktoren, Rieselreaktoren, Wirbelbettreaktoren, Blasenströmungsreaktoren, Pfropfenströmungsreaktoren und Parallelstromreaktoren ein, wobei Rührtankreaktoren häufig am meisten bevorzugt sind.

**[0094]** Die [Fig. 1](#) zeigt ein Beispiel einer Ausführungsform vom Batch-Typ, die gemäß dieser Erfindung zum Einsatz kommen kann. In dieser speziellen Ausführungsform wird das Oxidationssubstrat (z. B. PMIDA, ein Salz von PMIDA und/oder ein Ester von PMIDA) in einen Rührtankreaktor **3** zusammen mit einem Lösungsmittel (am meisten bevorzugt Wasser) und Sauerstoff (z. B. reinem Sauerstoff oder Luft) eingeführt. Der Katalysator wird in einem Katalysator-Speicherbehälter **1** (auch als "Katalysator-Kreislaufbehälter" bezeichnet) gehalten und danach zu dem Rührtankreaktor **3** zur Katalyse der Oxidationsreaktion überführt. Nachdem im Wesentlichen das gesamte Oxidationssubstrat durch die Oxidationsreaktion verbraucht wurde, wird die Reaktionsmischung **4** (einschließlich des Reaktionsprodukts und des Katalysators) zu einem Filter-Speicherbehälter **5** und danach zu einem Filter **7** übertragen, wo praktisch der gesamte Katalysator von im Wesentlichen dem gesamten Reaktionsprodukt separiert wird, um einen Katalysatorstrom **9** (welcher den Katalysator und typischerweise eine Restmenge des Reaktionsprodukts) und einen Produktstrom **8**, welcher im Wesentlichen das gesamte Reaktionsprodukt enthält, zu bilden. Der Katalysatorstrom **9** wird zu dem Katalysator-Speicherbehälter **1** geleitet, während der Reaktionsproduktstrom **8** zur weiteren Prozessierung für die kommerzielle Anwendung weitergeleitet wird. Es sollte jedoch erkannt werden, dass ein Teil des Produktstroms **8** alternativ zum Beispiel zu dem Rührtankreaktor **3** zurückgeführt werden kann, um Formaldehyd und/oder Ameisensäure zuzuführen, die als Opferungs-Reduktionsmittel während einer nachfolgenden Batch-Oxidationsreaktion fungieren, wie untenstehend erläutert. Zum Beispiel kann der Reaktionsproduktstrom **8** durch einen Evaporator bzw. Verdampfer (nicht gezeigt) geleitet werden, wo praktisch das gesamte N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkt ausgefällt wird und ein getrennter Strom (nicht gezeigt) gebildet wird, welcher verdampftes Formaldehyd, Ameisensäure und Wasser, das (als Ganzes oder teilweise) zu dem Rührtankreaktor **3** zurückgeführt wird, enthält. Da Wasser ebenfalls im Kreis geführt wird, hat dieses Recycle-System den zusätzlichen Vorteil der Einsparung von Wasser und der Verminderung des Abfallproduktvolumens.

**[0095]** Wenn die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Reaktorsystem durchgeführt wird, kann die Verweildauer in der Reaktionszone stark schwanken in Abhängigkeit von dem spezifischen Katalysator und

den angewandten Bedingungen. Typischerweise kann die Verweildauer über einen Bereich von etwa 3 bis etwa 120 Minuten schwanken. Vorzugsweise beträgt die Verweildauer etwa 5 bis etwa 90 Minuten, und stärker bevorzugt etwa 5 bis etwa 60 Minuten. Wenn die Oxidationsreaktion in einem Batch-Reaktor durchgeführt wird, schwankt die Reaktionszeit typischerweise innerhalb eines Bereichs von etwa 15 bis etwa 120 Minuten. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit etwa 20 bis etwa 90 Minuten, und stärker bevorzugt etwa 30 bis etwa 60 Minuten.

**[0096]** In einem weitgefassten Sinne kann die Oxidationsreaktion gemäß der vorliegenden Erfindung bei einem breiten Temperaturbereich und bei Drücken im Bereich von subatmosphärischem bis superatmosphärischem Druck in der Praxis durchgeführt werden. Die Anwendung von milden Bedingungen (z. B. Raumtemperatur und Atmosphärendruck) hat klare kommerzielle Vorteile, dadurch dass weniger teure Gerätschaft eingesetzt werden kann. Allerdings tendiert ein Betrieb bei höheren Temperaturen und superatmosphärischen Drücken, während die Anlagenkosten (Gerätschaft und Betriebskosten) erhöht werden, zu einer Verbesserung des Phasenübergangs zwischen der Flüssig- und Gasphase (z. B. der Sauerstoffquelle) und einer Steigerung der PMIDA-Oxidationsreaktionsrate.

**[0097]** Vorzugsweise wird die PMIDA-Reaktion bei einer Temperatur von etwa 20°C bis etwa 180°C, stärker bevorzugt etwa 50°C bis etwa 140°C, und am meisten bevorzugt etwa 80°C bis etwa 110°C durchgeführt. Bei Temperaturen von höher als etwa 180°C neigen die Rohmaterialien dazu, langsam abgebaut zu werden.

**[0098]** Der während der PMIDA-Oxidation angewandte Druck hängt im Allgemeinen von der angewandten Temperatur ab. Vorzugsweise ist der Druck ausreichend, um ein Sieden bzw. Aufwallen der Reaktionsmischung zu verhindern. Wenn ein sauerstoffhaltiges Gas als Sauerstoffquelle verwendet wird, ist der Druck ebenfalls vorzugsweise ausreichend, um ein Lösen des Sauerstoffs in die Reaktionsmischung bei einer Rate zu bewirken, die ausreichend ist, so dass die PMIDA-Oxidation nicht begrenzt ist infolge einer unzureichenden Sauerstoffzufuhr. Der Druck entspricht vorzugsweise mindestens Atmosphärendruck. Stärker bevorzugt beträgt der Druck etwa 30 bis etwa 500 psig (etwa 206 bis etwa 3447 kPa), und am meisten bevorzugt etwa 30 bis etwa 130 psig (etwa 206 bis etwa 896 kPa).

**[0099]** Die Katalysatorkonzentration beträgt vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% ( $[\text{Masse des Katalysators} \div \text{Gesamtreaktionsmasse}] \times 100 \%$ ). Stärker bevorzugt beträgt die Katalysatorkonzentration etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0,3 bis etwa 1,5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 1,0 Gew.-%, und am meisten bevorzugt etwa 0,75 Gew.-%. Konzentrationen von höher als etwa 10 Gew.-% sind schwer zu filtern. Demgegenüber haben Konzentrationen von weniger als etwa 0,1 Gew.-% die Tendenz, unakzeptabel niedrige Reaktionsraten zu liefern.

**[0100]** Die Konzentration des PMIDA-Substrats in dem Einspeisstrom ist nicht kritisch. Die Verwendung einer gesättigten Lösung von PMIDA-Substrat in Wasser ist bevorzugt, obwohl für einen einfachen Betrieb das Verfahren auch bei geringeren oder höheren PMIDA-Substratkonzentrationen in dem Einspeisstrom durchführbar ist. Wenn der Katalysator in der Reaktionsmischung in einer fein verteilten Form vorliegt, ist es bevorzugt, eine Konzentration von Reaktanten zu verwenden, so dass alle Reaktanten und das N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkt in Lösung verbleiben, so dass der Katalysator für die Wiederverwendung zum Beispiel durch Filtration rückgewonnen werden kann. Demgegenüber neigen höhere Konzentrationen zu einer Steigerung des Reaktordurchsatzes. Alternativ, falls der Katalysator als stationäre Phase vorliegt, durch welche das Reaktionsmedium und die Sauerstoffquelle geleitet werden, kann es möglich sein, höhere Konzentrationen von Reaktanten zu verwenden, so dass ein Teil des N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkts ausgefällt wird.

**[0101]** Es sollte erkannt werden, dass in Bezug auf zahlreiche häufig praktizierte kommerzielle Verfahren diese Erfindung die Verwendung höherer Temperaturen und PMIDA-Substratkonzentrationen zulässt, um N-(Phosphonomethyl)-glycin herzustellen, unter gleichzeitiger Minimierung der Nebenproduktbildung. In den gängigerweise praktizierten kommerziellen Verfahren unter Verwendung eines Nur-Kohlenstoff-Katalysators ist es wirtschaftlich betrachtet von Vorteil, die Bildung des NMG-Nebenprodukts, das durch die Reaktion von N-(Phosphonomethyl)-glycin mit dem Formaldehyd-Nebenprodukt gebildet wird, zu minimieren. Bei diesen Verfahren und Katalysatoren kommen Temperaturen von etwa 60°C bis etwa 90°C und PMIDA-Substratkonzentrationen von unterhalb etwa 9,0 Gew.-% ( $[\text{Masse des PMIDA-Substrats} \div \text{Gesamtreaktionsmasse}] \times 100 \%$ ) typischerweise zur Anwendung, um kostengünstige Ausbeuten zu erzielen und die Erzeugung von Abfallprodukt zu minimieren.

**[0102]** Bei solchen Temperaturen beträgt die maximale N-(Phosphonomethyl)-glycin-Löslichkeit typischerweise weniger als etwa 6,5 %. Allerdings werden mit dem Oxidationskatalysator und dem Reaktionsverfahren

der vorliegenden Erfindung der Verlust an Edelmetall aus dem Katalysator und die Katalysator-Deaktivierung minimiert und das Formaldehyd wird wirksamer oxidiert, wodurch Reaktionstemperaturen von 180°C oder höher mit PMIDA-Lösungen und Aufschlammungen des PMIDA-Substrats ermöglicht werden. Die Verwendung von höheren Temperaturen und Reaktorkonzentrationen erlaubt eine Erhöhung des Reaktordurchsatzes, verringert die Wassermenge, die vor der Isolierung des festen N-(Phosphonomethyl)-glycin entfernt werden muss, und senkt die Kosten der Herstellung von N-(Phosphonomethyl)-glycin. Diese Erfindung sieht somit wirtschaftliche Vorteile gegenüber zahlreichen üblicherweise praktizierten kommerziellen Verfahren vor.

**[0103]** Normalerweise kann eine PMIDA-Substratkonzentration von bis zu etwa 50 Gew.-% ( $[\text{Masse von PMIDA-Substrat} \div \text{Gesamtreaktionsmasse}] \times 100 \%$ ) verwendet werden (insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von etwa 20°C bis etwa 180°C). Vorzugsweise wird eine PMIDA-Substratkonzentration von bis zu etwa 25 Gew.-% verwendet (insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von etwa 60°C bis etwa 150°C). Stärker bevorzugt wird eine PMIDA-Substratkonzentration von etwa 12 bis etwa 18 Gew.-% verwendet (insbesondere bei einer Reaktionstemperatur von etwa 100°C bis etwa 130°C). PMIDA-Substratkonzentrationen von unter 12 Gew.-% können verwendet werden, doch ist deren Verwendung weniger wirtschaftlich, weil weniger N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkt in jedem Reaktorzyklus gebildet wird und mehr Wasser entfernt werden muss und Energie pro gebildeter Einheit N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkt verwendet werden muss. Niedrigere Temperaturen (d. h. Temperaturen von weniger als 100°C) tendieren häufig dazu, weniger vorteilhaft zu sein, weil die Löslichkeit des PMIDA-Substrats und des N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkts beide bei solchen Temperaturen verringert werden.

**[0104]** Die Sauerstoffquelle für die PMIDA-Oxidationsreaktion kann jegliches sauerstoffhaltige Gas oder eine Flüssigkeit sein, welche gelösten Sauerstoff umfasst. Vorzugsweise ist die Sauerstoffquelle ein sauerstoffhaltiges Gas. Wie hierin verwendet, ist ein "sauerstoffhaltiges Gas" jegliche gasförmige Mischung, welche molekularen Sauerstoff umfasst, welcher wahlweise ein oder mehrere Verdünnungsmittel umfassen kann, die nicht-reaktiv sind mit dem Sauerstoff oder mit dem Reaktanten oder Produkt unter den Reaktionsbedingungen. Beispiele für solche Gase sind Luft, reiner molekularer Sauerstoff oder molekularer Sauerstoff, verdünnt mit Helium, Argon, Stickstoff oder anderen nicht-oxidierenden Gasen. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die Sauerstoffquelle am meisten bevorzugt Luft oder reiner molekularer Sauerstoff.

**[0105]** Der Sauerstoff kann durch beliebige herkömmliche Mittel in das Reaktionsmedium in einer Weise eingeführt werden, welche die gelöste Sauerstoffkonzentration in der Reaktionsmischung auf dem gewünschten Level hält. Wenn ein sauerstoffhaltiges Gas verwendet wird, wird dieses vorzugsweise in das Reaktionsmedium in einer Weise eingeführt, die den Kontakt des Gases mit der Reaktionslösung maximiert. Ein solcher Kontakt kann zum Beispiel durch Dispergieren des Gases durch einen Diffusor, wie eine poröse Fritte, oder durch Rühren, Schütteln oder andere einem Fachmann auf dem Gebiet bekannte Methoden erzielt werden.

**[0106]** Die Sauerstoff-Einspeisrate ist vorzugsweise eine solche, dass die PMIDA-Oxidationsreaktionsrate durch den Sauerstoffvorrat nicht begrenzt ist. Wenn die gelöste Sauerstoffkonzentration aber zu hoch ist, wird die Katalysatoroberfläche leicht in schädlicher Weise oxidiert, was wiederum leicht zu einem stärkeren Herauslösen und einer verminderten Formaldehyd-Aktivität führt (was wiederum zur Bildung von mehr NMG führt).

**[0107]** Allgemein ist es bevorzugt, eine Sauerstoffeinspeisrate zu verwenden, so dass mindestens etwa 40 % des Sauerstoffs genutzt werden. Stärker bevorzugt ist die Sauerstoffeinspeisrate eine solche, dass mindestens etwa 60 % des Sauerstoffs genutzt werden. Noch stärker bevorzugt ist die Sauerstoffeinspeisrate eine solche, dass mindestens etwa 80 % des Sauerstoffs genutzt werden. Am meisten bevorzugt ist die Sauerstoffeinspeisrate eine solche, dass mindestens etwa 90 % des Sauerstoffs genutzt werden. Wie hierin verwendet, ist der Prozentanteil des genutzten Sauerstoffs:  $(\text{die gesamte Sauerstoffverbrauchsrate} \div \text{Sauerstoffeinspeisrate}) \times 100 \%$ . Der Ausdruck "Gesamte Sauerstoffverbrauchsrate" bedeutet die Summe aus: (i) der Sauerstoffverbrauchsrate (" $R_i$ ") der Oxidationsreaktion des PMIDA-Substrats zur Bildung des N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkts und von Formaldehyd, (ii) der Sauerstoffverbrauchsrate (" $R_{ii}$ ") der Oxidationsreaktion von Formaldehyd zur Bildung von Ameisensäure, und (iii) der Sauerstoffverbrauchsrate (" $R_{iii}$ ") der Oxidationsreaktion von Ameisensäure zur Bildung von Kohlendioxid und Wasser.

**[0108]** Bei einer Ausführungsform dieser Erfindung wird Sauerstoff in den Reaktor wie obenstehend beschrieben eingespeist, bis die Masse an PMIDA-Substrat oxidiert wurde, und danach wird eine verminderte Sauerstoffeinspeisrate angewandt (zum Beispiel unter Verwendung einer verminderten Einspeisrate der Sauerstoffquelle oder unter Verwendung einer Sauerstoffquelle mit einer verminderten O<sub>2</sub>-Konzentration (z. B. Luft) bei einer volumetrischen Einspeisrate, die vorzugsweise nicht mehr als die volumetrische Einspeisrate der anfänglichen Sauerstoffquelle ist). Diese verminderte Einspeisrate wird vorzugsweise verwendet, nachdem etwa 75

des PMIDA-Substrats verbraucht wurden. Stärker bevorzugt wird die verminderte Einspeisrate verwendet, nachdem etwa 80 % des PMIDA-Substrats verbraucht wurden. Die verminderte Sauerstoffeinspeisrate wird vorzugsweise über einen Zeitraum von etwa 2 bis etwa 40 min, stärker bevorzugt etwa 5 bis etwa 30 min, und am meisten bevorzugt etwa 5 bis etwa 20 min beibehalten. Während der Sauerstoff mit einer verminderten Rate eingespeist wird, wird die Temperatur vorzugsweise auf der gleichen Temperatur oder auf einer Temperatur von weniger als der Temperatur, bei welcher die Reaktion vor der Spülung mit Luft durchgeführt wurde, gehalten. Desgleichen wird der Druck auf dem gleichen Druck oder auf einem Druck von weniger als dem Druck, bei welchem die Reaktion vor der Spülung mit Luft durchgeführt wurde, gehalten. Die Verwendung einer verminderten Sauerstoffeinspeisrate gegen Ende der PMIDA-Reaktion tendiert dazu, die Menge an restlichem Formaldehyd, die in der Reaktionslösung vorliegt, zu verringern, ohne schädliche Mengen an AMPA durch Oxidation des N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkts zu erzeugen.

**[0109]** Verminderte Verluste an Edelmetall sind mit dieser Erfindung zu beobachten, wenn ein Opferungs-Reduktionsmittel beibehalten wird oder in die Reaktionslösung eingeführt wird. Geeignete Reduktionsmittel schließen Formaldehyd, Ameisensäure und Acetaldehyd ein. Am meisten bevorzugt können Ameisensäure, Formaldehyd oder Mischungen davon (die zum Beispiel häufig vorteilhafter Weise aus Abfallproduktströmen dieses Verfahrens erhalten werden können) verwendet werden. Wenn kleine Mengen an Ameisensäure, Formaldehyd oder einer Kombination hiervon der Reaktionslösung zugesetzt werden, bewirkt der Katalysator häufig vorzugsweise die Oxidation der Ameisensäure oder von Formaldehyd, bevor er die Oxidation des PMIDA-Substrats bewirkt, und ist anschließend bei der Bewirkung der Oxidation von Ameisensäure und Formaldehyd während der PMIDA-Oxidation aktiver. Vorzugsweise werden etwa 0,01 bis etwa 5,0 Gew.-% ([Masse an Ameisensäure, Formaldehyd oder einer Kombination hiervon ÷ Gesamtreaktionsmasse] × 100 %) an Opferungs-Reduktionsmittel zugesetzt, stärker bevorzugt werden etwa 0,01 bis etwa 3,0 Gew.-% an Opferungs-Reduktionsmittel zugesetzt, und am meisten bevorzugt werden etwa 0,01 bis etwa 1,0 Gew.-% Opferungs-Reduktionsmittel zugesetzt.

**[0110]** Bei einer Ausführungsform wird im Anschluss an die PMIDA-Oxidation der Katalysator vorzugsweise durch Filtration separiert. Das N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkt kann dann durch Ausfällung isoliert werden, zum Beispiel durch Verdampfung eines Teils des Wassers und durch Abkühlen. Nichtumgesetztes Formaldehyd und Ameisensäure werden aus der N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produktmischung in einem Verdampfer rückgewonnen, wodurch ein Überkopf-Dampfstrom gebildet wird, welcher verdampftes Formaldehyd und Ameisensäure enthält, die kondensiert und (als Ganzes oder zum Teil) in die Reaktionsmischung zur Verwendung in nachfolgenden Zyklen rückgeführt wird. In diesem Fall kann der Rückführstrom auch zur Solubilisierung des PMIDA-Substrats in den nachfolgenden Zyklen verwendet werden.

**[0111]** Typischerweise kann die Konzentration von N-(Phosphonomethyl)-glycin in der Produktmischung ganze 40 Gew.-% oder noch mehr betragen. Vorzugsweise beträgt die N-(Phosphonomethyl)-glycin-Konzentration etwa 5 bis etwa 40 %, stärker bevorzugt etwa 8 bis etwa 30 %, und noch stärker bevorzugt etwa 9 bis etwa 15 %.

**[0112]** Die Konzentrationen von Formaldehyd in der Produktmischung betragen typischerweise weniger als etwa 0,5 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als etwa 0,3 %, und noch stärker bevorzugt weniger als etwa 0,15 %.

**[0113]** Es sollte erkannt werden, dass der Katalysator dieser Erfindung die Fähigkeit zur Wiederverwendung über mehrere Zyklen besitzt (d. h. er kann zur Katalyse mehrfacher Substratchargen verwendet werden), in Abhängigkeit davon, wie oxidiert dessen Oberfläche im Verlaufe der Verwendung wird. Selbst nachdem der Katalysator stark oxidiert wurde, wird er durch Reaktivierung wiederverwendet. Um einen Katalysator mit einer stark oxidierten Oberfläche zu reaktivieren, wird die Oberfläche vorzugsweise zuerst gewaschen, um die organischen Bestandteile von der Oberfläche zu entfernen. Sie wird dann vorzugsweise in einer gleichen Weise reduziert, wie ein Katalysator reduziert wird, nachdem das Edelmetall auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden wurde, wie obenstehend beschrieben.

#### D. Verwendung eines ergänzenden Promoters

**[0114]** In zahlreichen herkömmlichen Verfahren wird der Promoter, wenn es wünschenswert ist, dass der Katalysator einen Promoter enthält, auf die Katalysatoroberfläche vorweg abgeschieden, beispielsweise durch die obenstehend beschriebenen Promoter-Abscheidungstechniken (dieser Abscheidungsschritt wird häufig durch den Hersteller des Katalysators durchgeführt). Dieser Promoter-Abscheidungsschritt tendiert jedoch dahin, das Katalysator-Herstellungsverfahren zu verteuern. Um diese zusätzlichen Kosten zu umgehen, fand

man heraus, dass die Vorteile eines Promoters (z. B. eine erhöhte Selektivität, Aktivität und/oder Katalysatorstabilität) durch bloßes Vermischen eines Promoters (d. h. eines "ergänzenden Promoters") direkt mit einem edelmetallhaltigen Katalysator mit Kohlenstoff als Träger (insbesondere mit den obenstehend beschriebenen reduzierten Katalysatoren) erhalten werden können. Dieses Mischen kann zum Beispiel direkt in einer Reaktionsmischung durchgeführt werden, wo eine durch den Katalysator katalysierte Oxidationsreaktion ablaufen kann. Alternativ kann dieses Mischen zum Beispiel separat von der Oxidationsreaktion erfolgen, wie in einem Katalysator-Speicherbehälter.

**[0115]** Entsprechend der vorliegenden Erfindung fand man heraus, dass bestimmte Metalle und/oder Metallverbindungen als ergänzende Promoter in einer durch einen edelmetallhaltigen Katalysator mit Kohlenstoff als Träger katalysierten Oxidationsreaktion fungieren. Insbesondere fand man heraus, dass solche ergänzenden Promoter wirksam sind bei der Steigerung der Fähigkeit von Edelmetall auf Kohlenstoffkatalysatoren für die Katalyse der Oxidation solcher Substrate, wie Formaldehyd, Ameisensäure und N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure. Die ergänzenden Promoter erwiesen sich als besonders nützlich bei der Oxidation von N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure zu N-(Phosphonomethyl)-glycin (Glyphosat), bei welcher diese bezüglich der Verbesserung der Katalyse der gewünschten Umwandlung zu Glyphosat, der Oxidation des Nebenprodukts Formaldehyd zu Ameisensäure und der Oxidation des Nebenprodukts Ameisensäure zu Kohlendioxid wirksam sind. Die ergänzenden Promoter erwiesen sich als nützlich sowohl bei der in-situ-Oxidation dieser Nebenprodukte in der N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure-Oxidationsreaktionszone als auch bei der Oxidation von wässrigen Formaldehyd- und Ameisensäure-Fractionen, die durch Destillation oder Verdampfung aus der Glyphosat-Reaktionsmasse erhalten werden.

**[0116]** Je nach der Anwendung kann/können die ergänzenden Promoter zum Beispiel Zinn, Cadmium, Magnesium, Mangan, Ruthenium, Nickel, Kupfer, Aluminium, Kobalt, Bismut, Blei, Titan, Antimon, Selen, Eisen, Rhenium, Zink, Cer, Zirkonium, Tellur, Natrium, Kalium, Vanadium, Gallium, Ta, Nb, Rubidium, Cäsium, Lanthan und/oder Germanium sein. Der/die ergänzende(n) Promoter ist häufig stärker bevorzugt Bismut, Blei, Germanium, Tellur, Titan, Kupfer und/oder Nickel.

**[0117]** Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der ergänzende Promoter Bismut. Man fand entsprechend dieser Erfindung heraus, dass das Vorhandensein von Bismut besonders wirksam ist bei der Verbesserung der Selektivität eines edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger (insbesondere des obenstehend beschriebenen reduzierten Katalysators), wenn er zur Katalyse der Oxidation eines PMIDA-Substrats (z. B. PMIDA oder einem Salz davon) verwendet wird, um ein N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkt (z. B. N-(Phosphonomethyl)-glycin oder ein Salz davon) zu bilden. Insbesondere fand man heraus, dass das Vorhandensein von Bismut zu einer Erhöhung der Menge an Ameisensäure-Nebenprodukt führt, das katalytisch oxidiert wird. In einigen Fällen (insbesondere wo der Katalysator Zinn als Katalysator-Oberflächen-Promoter umfasst) führte das Vorliegen von Bismut, wie sich herausstellte, ebenfalls zu einer Erhöhung der Menge an Formaldehyd-Nebenprodukt, das katalytisch oxidiert wird. Diese erhöhte Zerstörung von einem oder beiden dieser Nebenprodukte bewirkt wiederum die Bildung von weniger NMG-Nebenprodukt (man nimmt an, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass die Bildung jedes Moleküls des NMG-Produkts entweder (a) zwei Formaldehyd-Moleküle oder (b) ein Ameisensäure-Molekül und ein Formaldehyd-Molekül erfordert). Weiterhin stellte man fest, dass in einigen Fällen (insbesondere wo mehr als ein ergänzender Promoter verwendet wird) das Vorhandensein von Bismut ebenfalls die Menge an Edelmetall reduzieren kann, welches aus dem Kohlenstoffträger des Katalysators während der Oxidation eines PMIDA-Substrats herausgelöst wird.

**[0118]** In einer anderen bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird Tellur als ergänzender Promoter verwendet. Wie in der obenstehenden Ausführungsform, in welcher Bismut als ergänzender Promoter eingebracht wird, fand man gemäß dieser Erfindung heraus, dass das Vorhandensein von Tellur ebenfalls wirksam ist bei der Erhöhung der Selektivität eines edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger (insbesondere des obenstehend beschriebenen reduzierten Katalysators), wenn er zur Katalyse der Oxidation eines PMIDA-Substrats (z. B. PMIDA oder einem Salz davon) verwendet wird, um ein N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkt (z. B. N-(Phosphonomethyl)-glycin oder ein Salz davon) zu bilden. Insbesondere fanden die Anmelder weiter heraus, dass Tellur die Aktivität des Katalysators bei der Oxidation von PMIDA erhöhen kann. Weiterhin fanden die Anmelder heraus, dass ein Herauslösen von Edelmetall aus dem Kohlenstoffträger des Katalysators während der Oxidation eines PMIDA-Substrats durch das Vorhandensein von Tellur in dem Reaktionsmedium (insbesondere wenn Bismut ebenfalls vorhanden ist) verringert werden kann.

**[0119]** In einer am meisten bevorzugten Ausführungsform werden die beiden ergänzenden Promoter Bismut und Tellur als ergänzender Promoter verwendet.

**[0120]** Das Mischen des ergänzenden Promoters und Katalysators wird vorzugsweise in einem flüssigen Medium durchgeführt. Wie obenstehend erwähnt, kann dieses Mischen zum Beispiel direkt in einem Reaktionsmedium durchgeführt werden, wo eine Oxidationsreaktion, welche durch den Katalysator katalysiert wird, stattfindet. Wo jedoch die Oxidationsreaktion unter Druck durchgeführt wird, ist der Reaktionsbehälter normalerweise versiegelt und es ist folglich häufig stärker bevorzugt, den Katalysator mit dem ergänzenden Promoter getrennt von dem Reaktionsbehälter zu mischen, wie in einem Katalysator-Speicher- oder Kreislaufftank.

**[0121]** Typischerweise wird der ergänzende Promoter in die Mischflüssigkeit in der Form einer anorganischen oder organischen Verbindung, die den ergänzenden Promoter enthält, eingeführt. Die Promoter enthaltende Verbindung kann in der Flüssigkeit löslich oder unlöslich sein, ist aber am üblichsten zumindest teilweise löslich. Die an das ergänzende Promoteratom angelagerte funktionelle Gruppe ist allgemein nicht kritisch (obwohl es vorzugsweise eine agronomisch akzeptable funktionelle Gruppe ist). Typischerweise schließen geeignete Verbindungen zum Beispiel Oxide, Hydroxide, Salze von anorganischen sauerstofffreien Säuren, Salze von anorganischen Oxosäuren, Salze von aliphatischen oder aromatischen organischen Säuren und Phenate ein.

**[0122]** Geeignete, Bismut enthaltende Verbindungen schließen zum Beispiel anorganische oder organische Verbindungen ein, wobei das/die Bismutatome(n) in einer Oxidationsstufe von höher als 0 (z. B. 2, 3, 4 oder 5), am meisten bevorzugt 3, vorliegt. Beispiele für solche geeigneten Bismutverbindungen schließen ein:

1. Bismutoxide. Diese schließen zum Beispiel  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  und dergleichen ein.
2. Bismuthydroxide. Diese schließen zum Beispiel  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  und dergleichen ein.
3. Bismutsalze von anorganischen sauerstofffreien Säuren. Diese schließen zum Beispiel Bismutchlorid (z. B.  $\text{BiCl}_3$ ), Bismutbromid (z. B.  $\text{BiBr}_3$ ), Bismutiodid (z. B.  $\text{BiI}_3$ ), Bismuttellurid (z. B.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) und dergleichen ein. Bismuthalogenide sind typischerweise weniger bevorzugt, weil sie zur Korrosion bei der Verfahrensgeschäftlichkeit neigen.
4. Bismutsalze von anorganischen Oxosäuren. Diese schließen zum Beispiel Bismutsulfit (z. B.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Bismutsulfat (z. B.  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ), Bismutylsulfat (z. B.  $(\text{BiO})\text{HSO}_4$ ), Bismutylnitrit (z. B.  $(\text{BiO})\text{NO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), Bismutnitrat (z. B.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , auch als "Bismutnitratpentahydrat" bekannt), Bismutylnitrat (z. B.  $(\text{BiO})\text{NO}_3$ , auch als "Bismutsubnitrat", "Bismutnitratoxid" und "Bismutoxynitrat" bekannt), Doppelnitrat von Bismut und Magnesium (z. B.  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), Bismutphosphit (z. B.  $\text{Bi}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Bismutphosphat (z. B.  $\text{BiPO}_4$ ), Bismutpyrophosphat (z. B.  $\text{Bi}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ), Bismutylcarbonat (z. B.  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ , auch als "Bismutsubcarbonat" bekannt), Bismutperchlorat (z. B.  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Bismutantimonat (z. B.  $\text{BiSbO}_4$ ), Bismutarsenat (z. B.  $\text{Bi}(\text{AsO}_4)_3$ ), Bismutselenit  $\cdot \text{Bi}_2(\text{SeO}_2)_3$ , Bismuttitanat (z. B.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ ) und dergleichen ein. Diese Salze schließen auch Bismutsalze von Oxosäuren, abgeleitet von Übergangsmetallen, darin eingeschlossen beispielsweise Bismutvanadat (z. B.  $\text{BiVO}_4$ ), Bismutniobat (z. B.  $\text{BiNbO}_4$ ), Bismuttantalat ( $\text{BiTaO}_4$ ), Bismutchromat ( $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3$ ), Bismutylidichromat (z. B.  $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), Bismutylchromat (z. B.  $\text{H}(\text{BiO})\text{CrO}_4$ ), Doppelchromat von Bismutyl und Kalium (z. B.  $\text{K}(\text{BiO})\text{CrO}_4$ ), Bismutmolybdat (z. B.  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ), Doppelmolybdat von Bismut und Natrium (z. B.  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ ), Bismutwolframat (z. B.  $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ ), Bismutpermanganat (z. B.  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{MnO}_4$ ), Bismutzirkonat (z. B.  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$ ) und dergleichen ein.
5. Bismutsalze von aliphatischen oder aromatischen organischen Säuren. Diese schließen zum Beispiel Bismutacetat (z. B.  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ), Bismutylpropionat (z. B.  $(\text{BiO})\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ ), Bismutbenzoat (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$ ), Bismutylsalicylat (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{BiO})(\text{OH})$ ), Bismutoxalat (z. B.  $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Bi}_2$ ), Bismuttartrat (z. B.  $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Bismutlactat (z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5)\text{OBi} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Bismutcitrat (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Bi}$ ) und dergleichen ein.
6. Bismutphenate. Diese schließen zum Beispiel Bismutgallat (z. B.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{Bi}$ ), Bismutpyrogallat (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{OBi})(\text{OH})$ ) und dergleichen ein.
7. Verschiedene andere organische und anorganische Bismutverbindungen. Diese schließen zum Beispiel Bismutphosphid (z. B.  $\text{BiP}$ ), Bismutarsenid ( $\text{Bi}_3\text{As}_4$ ), Natriumbismutat (z. B.  $\text{NaBiO}_3$ ), Bismutthiocyansäure (z. B.  $\text{H}_2(\text{Bi}(\text{BNS})_5) \cdot \text{H}_3(\text{Bi}(\text{CNS})_6)$ ), Natriumsalz von Bismutthiocyansäure, Kaliumsalz von Bismutthiocyansäure, Trimethylbismutin (z. B.  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ ), Triphenylbismutin (z. B.  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), Bismutoxychlorid (z. B.  $\text{BiOCl}$ ), Bismutoxyiodid (z. B.  $\text{BiOI}$ ) und dergleichen ein.

**[0123]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Bismutverbindung ein Bismutoxid, Bismuthydroxid oder Bismutsalz einer anorganischen Oxo-Säure. Stärker bevorzugt ist die Bismutverbindung Bismutnitrat (z. B.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Bismutylcarbonat (z. B.  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ) oder Bismutoxid (z. B.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), wobei Bismut(III)-oxid (z. B.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) am meisten bevorzugt ist, weil es kein Gegenion enthält, welches das Reaktionsendprodukt kontaminieren kann.

**[0124]** Geeignete Tellur enthaltende Verbindungen schließen zum Beispiel anorganische oder organische Verbindungen ein, bei welchen das/die Telluratome(n) sich auf einer Oxidationsstufe von höher als 0 (z. B. 2, 3,

4, 5 oder 6), am meisten bevorzugt 4, befindet. Beispiele für solche geeigneten Tellurverbindungen schließen ein:

1. Telluroxide. Diese schließen zum Beispiel  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TeO}_3$  und dergleichen ein.
2. Tellursalze von anorganischen sauerstofffreien Säuren. Diese schließen zum Beispiel Tellurtetrachlorid (z. B.  $\text{TeCl}_4$ ), Tellurtetrabromid (z. B.  $\text{TeBr}_4$ ), Tellurtetraiodid (z. B.  $\text{TeI}_4$ ) und dergleichen ein.
3. Tellursalze von anorganischen Oxosäuren. Diese schließen zum Beispiel tellurige Säure (z. B.  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ), Tellersäure (z. B.  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  oder  $\text{Te}(\text{OH})_6$ ), Tellernitrat (z. B.  $\text{Te}_2\text{O}_4\text{HNO}_3$ ) und dergleichen ein.
4. Verschiedene andere organische und anorganische Tellurverbindungen. Diese schließen zum Beispiel Dimethyltellurdichlorid, Bleitelluroxid, Tellurisopropoxid, Ammoniumtellurat, Tellurthioharnstoff und dergleichen ein.

**[0125]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Tellurverbindung ein Telluroxid oder Tellursalz einer anorganischen sauerstofffreien Säure. Stärker bevorzugt ist die Tellurverbindung Tellurdioxid (z. B.  $\text{TeO}_2$ ), Tellurtetrachlorid (z. B.  $\text{TeCl}_4$ ) oder Tellersäure (z. B.  $\text{Te}(\text{OH})_6$ ), wobei Tellurtetrachlorid am meisten bevorzugt ist.

**[0126]** Die bevorzugte Menge des ergänzenden Promoters, die in die Reaktionszone eingeführt wird, hängt zum Beispiel von der Masse des edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger (d. h. der Gesamtmasse des Kohlenstoffträgers, Edelmetalls oder jeglicher anderen Komponente des Katalysators); der Masse der Gesamtreaktions-Einsatzmaterialmischung; und der Konzentration des Oxidationssubstrats ab.

**[0127]** Im Allgemeinen beträgt das Verhältnis der Masse des ergänzenden Promoters zu der Masse des edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger, die in den Reaktor eingefüllt werden, vorzugsweise mindestens etwa 1 : 15.000; stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 5000; noch stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 2500; und am meisten bevorzugt mindestens etwa 1 : 1000. Obwohl es machbar ist, die vorliegende Erfindung ohne Beeinträchtigung für die Oxidationsreaktion praktisch durchzuführen, wenn die Verhältnisse der Masse von ergänzendem Promoter zu der Masse des edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger etwa 1 : 750, etwa 1 : 500, etwa 1 : 300, und gar noch mehr als etwa 1 : 50 oder 1 : 40 betragen, stellte sich heraus, dass die bevorzugten obenstehend beschriebenen niedrigeren Verhältnisse für die meisten Anwendungen wirksam sind, und insbesondere für die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen spezifischen Ausführungsformen, während gleichzeitig die Menge des verbrauchten ergänzenden Promoters verringert wird.

**[0128]** Das Verhältnis der Masse des ergänzenden Promoters zu der Gesamtreaktionsmasse, die in den Reaktor eingefüllt wird, beträgt vorzugsweise mindestens etwa 1 : 1.000.000; stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 100.000; noch stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 40.000; und am meisten bevorzugt etwa 1 : 40.000 bis etwa 1 : 15.000. Obwohl Verhältnisse von höher als 1 : 8000 normalerweise ohne Beeinträchtigung der Oxidationsreaktion verwendet werden können, ist es allgemein bevorzugt, dass das Verhältnis weniger als 1 : 8.000 beträgt (besonders wenn Bismut der ergänzende Promoter ist).

**[0129]** Das Verhältnis der Masse des ergänzenden Promoters zu der Masse des Oxidationssubstrats (z. B. PMIDA oder ein Salz davon), welches in den Reaktor eingefüllt wird, beträgt vorzugsweise mindestens etwa 1 : 100.000; stärker bevorzugt 1 : 10.000; noch stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 4000; und am meisten bevorzugt etwa 1 : 4000 bis etwa 1 : 2000. Obwohl Verhältnisse von höher als 1 : 1000 normalerweise verwendet werden können, ohne die Oxidationsreaktion zu beeinträchtigen, ist es allgemein bevorzugt, dass das Verhältnis weniger als 1 : 1000 beträgt (besonders dort, wo Bismut der ergänzende Promoter ist).

**[0130]** Wo ein teilchenförmiges Edelmetall auf Kohlenstoffkatalysator für die Reaktion verwendet wird, können sowohl der Katalysator als auch der ergänzende Promoter in ein Flüssigkeitsreaktionsmedium gefüllt werden, in welchem die Reaktion durchgeführt wird. Zum Beispiel kann bei der Herstellung von N-(Phosphonomethyl)-glycin (Glyphosat) der Katalysator und ergänzender Promoter in ein wässriges Reaktionsmedium, das N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure (PMIDA) enthält, gefüllt werden und Sauerstoff danach in das Reaktionsmedium für die katalytische Oxidation von PMIDA zu Glyphosat eingeführt werden. Der ergänzende Promoter kann in einem Massenverhältnis zu der Katalysatorcharge von mindestens etwa 1 : 15.000, vorzugsweise mindestens etwa 1 : 5000, stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 2500, und am meisten bevorzugt mindestens etwa 1 : 1000 eingefüllt werden. Während die Oxidation von PMIDA zu Glyphosat abläuft, werden Formaldehyd- und Ameisensäure-Nebenprodukte erzeugt. Der Katalysator ist wirksam bei der Katalyse nicht nur der Oxidation von PMIDA, sondern auch bei der weiteren Oxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure und Ameisensäure zu Kohlendioxid. Das Vorliegen des ergänzenden Promoters ist wirksam bei der Verbesserung der katalytischen Oxidation dieser Nebenprodukte, insbesondere für die Umwandlung von Ameisensäure in  $\text{CO}_2$ .

**[0131]** Wo die Oxidationsreaktionen in einem Rührtankreaktor durchgeführt werden, in welchem Katalysator in dem Reaktionsmedium aufgeschlämmt wird, wird der Katalysator von der Reaktionsmischung abgetrennt, vorzugsweise mittels Filtration, und in den Reaktor zur weiteren Oxidation von PMIDA und der vorgenannten Nebenprodukte rückgeführt. Ein solches Rührtank-Reaktorsystem kann entweder in einer satzweisen oder kontinuierlichen Weise betrieben werden. Alternativ kann ein Fest- oder Wirbelkatalysatorbett zum Einsatz kommen. In einem kontinuierlichen Verfahren werden PMIDA, Formaldehyd und Ameisensäure alle in einer kontinuierlichen Reaktionszone oxidiert, in welche PMIDA umfassendes wässriges Reaktionsmedium kontinuierlich oder satzweise zugeführt wird und wobei eine Reaktionsmischung, welche Glyphosat umfasst, kontinuierlich oder satzweise abgeführt wird, wobei der ergänzende Promoter kontinuierlich oder satzweise in die Reaktionszone eingeführt wird.

**[0132]** Es wurde festgestellt, dass die Zugabe einer einzelnen Charge an ergänzendem Promoter zu dem ersten Batch einer Reihe von aufeinanderfolgenden Batch-Reaktionszyklen wirksam ist, um die Aktivität des Katalysators für die Oxidation von Ameisensäure und Formaldehyd durch die Serie von Reaktionszyklen zu verbessern, ohne weitere Zugabe von ergänzendem Promoter von irgendeiner externen Quelle. Es wurde weiter festgestellt, dass der ergänzende Promoter in dem rückgewonnenen Katalysator vorliegt, der offensichtlich auf diesem durch Adsorption an dem Edelmetall und/oder dem Kohlenstoffträger abgeschieden wurde. Nur eine Fraktion des zu dem ersten Batch der Serie zugegebenen ergänzenden Promoters ist auf dem Katalysator nach mehreren Zyklen vorzufinden. Wenn ergänzender Promoter allerdings in den ersten Batch in den obenstehend beschriebenen Mengen eingeführt wird, ist die auf dem Katalysator verbleibende Fraktion anscheinend ausreichend, um die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure durch die Serien von Batches hindurch zu beschleunigen, in welchen der von einem früheren Batch rückgeführte Katalysator im Wesentlichen die einzige Quelle von ergänzendem Promoter für die aufeinanderfolgenden Batch-Reaktionszyklen der Serie ist. Man fand heraus, dass eine einzelne Zugabe von ergänzendem Promoter in einem Massenverhältnis zu dem Katalysator von ungefähr 1 : 2500 wirksam ist für die Beschleunigung der Nebenprodukt-Oxidation in Serien von 20 oder mehr, typischerweise 50 oder mehr, noch üblicher von über 100 Batch-Reaktionszyklen. Im Anschluss kann eine weitere Einzelcharge an ergänzendem Promoter wahlweise dem Reaktionsmedium für einen nachfolgenden Batch zugegeben werden, welche den ersten einer weiteren Serie von Batch-Oxidationsreaktionszyklen ausmacht, in welchen der rückgewonnene Katalysator von einem früheren Batch einer weiteren derartigen Serie im Wesentlichen die einzige Quelle von Promoter für die aufeinanderfolgenden Batch-Reaktionszyklen der weiteren Serien von Batch-Reaktionen wird.

**[0133]** Desgleichen ist dort, wo ein ergänzender Promoter dem Reaktionsmedium in einem kontinuierlichen Rührtankreaktor hinzugegeben wird, die Zugabe von ergänzendem Promoter in einer Einzelmenge wirksam bei der Erhöhung der Wirksamkeit des Katalysators für die Formaldehyd- und Ameisensäure-Oxidation durch mehrfache Reaktorumschaltungen eines kontinuierlichen Reaktionsbetriebs. Es erfolgt keine weitere Zugabe von ergänzendem Promoter bis zum Beginn eines zweiten Reaktionslaufs. Für diesen Zweck besteht ein Reaktionslauf aus der Oxidationszeit von Formaldehyd und Ameisensäure vom Zeitpunkt einer einzelnen Zugabe von ergänzendem Promoter in die Reaktionszone bis zum Zeitpunkt der nächsten aufeinanderfolgenden Zugabe von ergänzendem Promoter in die Reaktionszone, und kann typischerweise aus 50 oder mehr, noch typischer aus über 100 Umsetzungen des Arbeitsvolumens des Reaktors bestehen.

**[0134]** Wie erwähnt, verbleibt nur ein Teil des zu dem ersten Batch eines Zyklus zugesetzten ergänzenden Promoters auf dem Katalysator nach mehreren Zyklen einer Serie von Batch-Reaktionsläufen oder nach mehreren Umsetzungen eines kontinuierlichen Reaktionsbetriebs. Allerdings bleibt der ergänzende Promoter wirksam zur Verbesserung der Oxidation eines Formaldehyd, oder insbesondere Ameisensäure umfassenden Substrats, wenn das Substrat mit dem Oxidationsmittel in einer Reaktionszone kontaktiert wird, welche das flüssige Reaktionsmedium umfasst und in welcher das Massenverhältnis von ergänzendem Promoter zu dem Katalysator in einer solchen Reaktionszone mindestens etwa 1 : 200.000, vorzugsweise mindestens etwa 1 : 70.000, stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 30.000; am meisten bevorzugt mindestens etwa 1 : 15.000 beträgt. Insoweit im Wesentlichen die einzige Quelle von ergänzendem Promoter für den Reaktor ein rückgewonnener Katalysator sein kann, ist es weiter bevorzugt, dass der ergänzende Promoter auf oder in dem rückgeführten Katalysator in den gleichen Massenverhältnissen, d. h. mindestens etwa 1 : 200.000, vorzugsweise mindestens etwa 1 : 70.000, stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 30.000, am meisten bevorzugt mindestens etwa 1 : 15.000, vorliegt.

**[0135]** Der Gehalt an ergänzendem Promoter in der Reaktionszone kann auch als ein Massenverhältnis zu der Edelmetallkomponente des Katalysators ausgedrückt werden. Zum Beispiel sollte für ein 5%-Edelmetall auf Kohlenstoffkatalysator das Verhältnis von ergänzendem Promoter zu Edelmetall mindestens etwa 1 : 10.000, stärker bevorzugt 1 : 3500, noch stärker bevorzugt 1 : 1800, am meisten bevorzugt 1 : 700 betragen.



Diese Präferenzen herrschen allgemein über den Bereich des Edelmetallgehalts des Edelmetalls auf dem Kohlenstoffkatalysator vor, welcher typischerweise bei etwa 0,5 bis 20 % Edelmetall liegt. Allerdings kann dort, wo der Edelmetallgehalt relativ hoch ist, z. B. sich 20 % annähert, der ergänzende Promoter wirksam sein bei relativ niedrigeren Massenverhältnissen zu der Edelmetallkomponente, nämlich bei gerade 1 : 40.000.

**[0136]** Wo der ergänzende Promoter in einer einzelnen Charge am Beginn einer Serie von Batch-Reaktionszyklen oder am Beginn eines kontinuierlichen Reaktionsbetriebs wie obenstehend definiert zugegeben wird, wird dieser in einem Massenverhältnis zu der Edelmetallkomponente des Katalysators von mindestens etwa 1 : 750, vorzugsweise von mindestens etwa 1 : 250, stärker bevorzugt von mindestens etwa 1 : 125, am meisten bevorzugt von mindestens etwa 1 : 50 zugesetzt. Wie weiter oben angegeben, kann das bevorzugte Verhältnis von ergänzendem Promoter zu Edelmetall mit dem Edelmetallgehalt des Katalysators schwanken. Mithin kann der ergänzende Promoter, wenn sich der Edelmetallgehalt des Katalysators z. B. 20 Gew.-% annähert, wirksam sein, wenn er bei einem Massenverhältnis zu Edelmetall von 1 : 3000 oder höher, stärker bevorzugt mindestens etwa 1 : 1000, 1 : 500 oder 1 : 200 zugegeben wird.

**[0137]** Periodische Einzelzugaben von ergänzendem Promoter können vorteilhaft sein, weil zu hohe Anteile von ergänzendem Promoter, unter gleichzeitiger Maximierung der Wirksamkeit des Katalysators für die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure, die Oxidation von PMIDA verzögern können. Durch lediglich periodisches Zusetzen von ergänzendem Promoter können die Anteile von ergänzendem Promoter, der auf dem Katalysator abgeschieden ist und in der Reaktionszone vorhanden ist, ziemlich rasch auf einen quasi Steady-state-Bereich zerfallen, in welchem der ergänzende Promoter wirksam bleibt hinsichtlich einer Verbesserung der katalytischen Aktivität für die Oxidation von Formaldehyd oder Ameisensäure, ohne die Rate oder den Grad der Oxidation von PMIDA signifikant zu verlangsamen. In der Tat kann, während sich die obenstehend angegebenen Präferenzen für das Massenverhältnis auf die Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure beziehen, das bevorzugte Verhältnis in einen optimalen Zwischenbereich für die Reaktion fallen, welche die Umwandlung von PMIDA zu Glyphosat umfasst. Somit kann der optimale Gehalt für den ergänzenden Promoter innerhalb der PMIDA-Oxidationsreaktionszone und auf dem rückgewonnenen Katalysator für eine solche Reaktion niedriger sein als 1 : 15.000, zum Beispiel im Bereich von 1 : 65.000 bis 1 : 25.000.

**[0138]** Die Anlagerung von ergänzendem Promoter auf der Oberfläche eines Edelmetalls auf Kohlenstoffkatalysator im Reaktionsmedium führt zur Bildung eines neuen Katalysatorkomplexes, welcher den Katalysator und den Promoter umfasst. Die Katalysatorkomponente des Katalysatorkomplexes kann weiter einen Oberflächen-Promoter umfassen, welcher ein von dem ergänzenden Promoter verschiedenes Metall umfasst oder welcher in einigen Fällen das gleiche Metall umfasst. Der ergänzende Promoter, so wird angenommen, wird durch Adsorption von dem Reaktionsmedium abgeschieden und bleibt von der Katalysatoroberfläche in das Katalysatormedium desorbierbar. Während eine wirksame Fraktion an restlichem ergänzenden Promoter der Desorption widersteht und an dem Katalysator durch mehrere Reaktionszyklen hindurch (oder über einen längeren Betrieb eines kontinuierlichen Reaktionssystems hinweg), wie obenstehend erläutert, haften bleibt, ist der ergänzende Promoter typischerweise stärker desorbierbar als der Oberflächen-Promoter, welcher in dem Katalysator-Herstellungsverfahren angewandt wird.

**[0139]** Wie obenstehend beschrieben, wird der Katalysator hergestellt zuerst durch Abscheiden von Edelmetall und wahlweise von Oberflächen-Promoter auf einem Kohlenstoffträger zur Bildung eines Katalysatorvorläufers und das anschließende Reduzieren des Katalysatorvorläufers zur Bildung des Reaktionskatalysators. Der neue Katalysatorkomplex wird durch die nachfolgende Abscheidung von ergänzendem Promoter auf dem Oxidationskatalysator, typischerweise durch Adsorption an dem Kohlenstoff oder der Edelmetalloberfläche gebildet. Vorteilhafter Weise wird der ergänzende Promoter mit dem Oxidationskatalysator in dem Reaktionsmedium vermischt, so dass der Promoter von dem Reaktionsmedium auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden wird. Allerdings versteht es sich, dass der ergänzende Promoter alternativ mit dem Oxidationskatalysator in einem anderen flüssigen Medium unter Bildung des Katalysatorkomplexes vorvermischt werden kann, worauf der Katalysatorkomplex in das Reaktionsmedium zur Verwendung bei der Durchführung der Oxidationsreaktion eingeführt werden kann.

**[0140]** Es sollte erkannt werden, dass je nach den gewünschten Wirkungen mehr als ein ergänzender Promoter verwendet werden kann. Zudem kann jeder ergänzende Promoter von mehr als einer Quelle kommen. Weiterhin kann der edelmetallhaltige Katalysator mit Kohlenstoff als Träger bereits eine Menge an Metall auf seiner Oberfläche enthalten, die dasselbe Metall wie der ergänzende Promoter ist, etwa dort, wo (a) der Katalysator mit einem solchen Metall auf seiner Oberfläche hergestellt wird, um als Katalysator-Oberflächen-Promoter zu fungieren oder (b) der Katalysator ein bereits eingesetzter Katalysator ist, welcher aus einer vorausgehenden Reaktionsmischung rückgewonnen wird, in welcher das Metall vorhanden war (z. B. als ergänzen-

der Promoter).

**[0141]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst der edelmetallhaltige Katalysator mit Kohlenstoff als Träger selbst auch ein oder mehrere Katalysator-Oberflächen-Promoter auf seiner Oberfläche, wie obenstehend beschrieben (siehe Abschnitte A und B(3)). Wo der Katalysator bei der Oxidation einer PMIDA-Verbindung verwendet wird und der ergänzende Promoter Bismut ist, ist es besonders bevorzugt, dass der Katalysator Zinn und/oder Eisen enthält (das Vorhandensein von Zinn tendiert dazu, besonders nützlich zu sein bezüglich der Erhöhung der Oxidation des Formaldehyd-Nebenprodukts zusätzlich zu der Erhöhung der Oxidation des Ameisensäure-Nebenprodukts).

**[0142]** In vielen Fällen, nachdem ein ergänzender Promoter und ein edelmetallhaltiger Katalysator mit Kohlenstoff als Träger kombiniert wurden, wird zumindest ein Teil des ergänzenden Promoters auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers und/oder Edelmetall des Katalysators abgeschieden und wird folglich durch den Katalysator zurückgehalten. Da der Katalysator den Promoter zurückhält, kann der Katalysator typischerweise zur Verwendung bei der Katalyse der Oxidation von nachfolgenden Mengen des Oxidationssubstrats rückgewonnen werden (z. B. kann der Katalysator zur Oxidierung weiterer Batches des Oxidationssubstrats verwendet werden oder kann in einem kontinuierlichen Oxidationsverfahren verwendet werden), während immer noch die Vorteile des ergänzenden Promoters erhalten bleiben. Und in dem Maße, wie die Wirkungen des ergänzenden Promoters mit der Zeit mit der Verwendung abnehmen, können Nachfüllmengen an frischem ergänzenden Promoter periodisch mit dem Katalysator vermischt werden, um die Wirkungen wiederaufleben zu lassen und/oder andere gewünschte Resultate (z. B. verringerte Anteile an Ameisensäure) zu erzielen. Wo der Katalysator zum Beispiel in mehreren Batchreaktionen verwendet wird, kann ein solches periodisches Nachfüllen zum Beispiel durchgeführt werden, nachdem der Katalysator in mindestens etwa 20 Batch-Oxidationsreaktionen eingesetzt wurde (stärker bevorzugt, nachdem er in mindestens etwa 30 Batch-Oxidationsreaktionen eingesetzt wurde, und am meisten bevorzugt, nachdem er in mindestens etwa 100 oder mehr Batch-Oxidationsreaktionen eingesetzt wurde). Wo ein Katalysator periodisch mit frischem ergänzenden Promoter wiederaufgefüllt wird, kann das Mischen zur Wiederauffüllung während, oder, was bevorzugter ist, getrennt von der Oxidationsreaktion, die durch den Katalysator katalysiert wird, durchgeführt werden.

**[0143]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein ergänzender Promoter mit einem gebrauchten Katalysator vermischt (d. h. einem Katalysator, der in einer oder mehreren vorausgehenden Oxidationsreaktionen verwendet wurde). Typischerweise nimmt die Aktivität und/oder die gewünschte Selektivität eines Katalysators mit der Verwendung über mehrere Zyklen ab. Mithin tendiert zum Beispiel die Aktivität eines edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger für die Oxidierung von Nebenprodukten (z. B. Formaldehyd und/oder Ameisensäure) der PMIDA-Oxidationsreaktion häufig dazu abzunehmen, wenn der Katalysator eingesetzt wird, wodurch bewirkt wird, dass weniger Ameisensäure und/oder Formaldehyd zerstört wird und folglich eine größere Menge NMG gebildet wird. Schließlich nimmt diese Aktivität in der Tat bis zu einem Grad ab, wo eine unakzeptable Menge an Ameisensäure und/oder Formaldehyd nicht oxidiert wird, wodurch folglich häufig die Bildung einer unakzeptablen Menge an NMG-Verbindungen bewirkt wird (d. h. die Selektivität des Katalysators zur Erzeugung von N-(Phosphonomethyl)-glycin-Verbindungen aus PMIDA-Verbindungen nimmt auf ein unakzeptables Maß ab). Üblicherweise, wenn die Katalysatoraktivität zum Oxidieren der Nebenprodukte einen solchen Punkt erreicht, galt der Katalysator als unbrauchbar und wurde folglich entweder rückgewonnen (d. h. reaktiviert) durch ein zeitraubendes und manchmal kostspieliges Verfahren oder gleich ganz weggeworfen. Es wurde gemäß der vorliegenden Erfindung jedoch herausgefunden, dass ein solcher Katalysator "wiederbelebt" werden kann (d. h. die Selektivität des Katalysator zur Bildung der N-(Phosphonomethyl)-glycin-Verbindung kann in einem akzeptablen Maße erhöht werden) durch Mischen des Katalysators mit einem ergänzenden Promoter, insbesondere Bismut oder Tellur. Mit anderen Worten, der ergänzende Promoter kann zur Modifizierung der Katalysatorleistung und zur Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators verwendet werden.

**[0144]** Es wurde festgestellt, dass ein ergänzender Promoter (insbesondere Bismut) eine leichte Absenkung der Oxidationsrate von PMIDA bewirken kann. In einem solchen Fall kann die Oxidationsrate typischerweise erhöht werden, zumindest teilweise durch Erhöhen der Menge des in die Reaktionsmischung eingespeisten Sauerstoffs, Beibehaltung einer relativ hohen Sauerstoff-Strömungsrate über einen längeren Zeitraum während der Reaktion und/oder Erhöhen des Drucks. Wo jedoch der Sauerstoffstrom erhöht wird, wird dieser vorzugsweise nicht in einem Ausmaß erhöht, welches dafür sorgt, dass die Katalysatoroberfläche in nachteiliger Weise überoxidiert wird. Auf diese Weise wird die erhöhte Sauerstoff-Einspeisrate vorzugsweise auf einem Level gehalten, dass mindestens etwa 40 % (stärker bevorzugt mindestens etwa 60 %, noch stärker bevorzugt mindestens etwa 80 %, und am meisten bevorzugt mindestens etwa 90 %) des eingespeisten Sauerstoffs genutzt wird.

## E Oxidation von nichtumgesetzter Ameisensäure oder Formaldehyd

**[0145]** Wie obenstehend in den Abschnitten IV.C und IV.D beschrieben, sind die Katalysatoren und ergänzenden Promoter der vorliegenden Erfindung in einer Vielzahl von Flüssigphasen-Oxidationsreaktionen einschließlich der Oxidation von Aldehyden zur Bildung von Säuren (z. B. die Oxidation von Formaldehyd zur Bildung von Ameisensäure) und der Oxidation von verschiedenen Säuren (z. B. Ameisensäure oder Essigsäure) zur Bildung von Kohlendioxid und Wasser nützlich. Daher wurde in einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung herausgefunden, dass die hierin offenbarten Katalysatoren und ergänzenden Promoter für die katalytische Oxidation von nichtumgesetzter Ameisensäure und/oder Formaldehyd, die aus der N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produktmischung rückgewonnen werden, die in einem Verfahren für die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure wie obenstehend beschrieben hergestellt wird, eingesetzt werden können.

**[0146]** Beträchtliche Mengen an Formaldehyd und/oder Ameisensäure können nichtumgesetzt sein oder als Abfallproduktstrom aus der Herstellung von N-(Phosphonomethyl)-glycin durch die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure erzeugt werden. Typischerweise werden überschüssiges Formaldehyd und/oder Ameisensäure aus der N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produktmischung in einem Verdampfer rückgewonnen unter Bildung eines Überkopf-Dampfstroms, welcher Formaldehyd, Ameisensäure und/oder Wasser umfasst. In einer Ausführungsform, wie obenstehend beschrieben, kann das verdampfte Formaldehyd und Ameisensäure in diesem Überkopfdampfstrom kondensiert und (als Ganzes oder teilweise) in die PMIDA-Reaktionsmischung zur Verwendung in nachfolgenden Zyklen oder zur Solubilisierung des PMIDA-Substrats rückgeführt werden. Allerdings kann es in anderen Fällen notwendig oder bevorzugt sein, den Strom von kondensiertem Formaldehyd oder Ameisensäure weiter zu behandeln, um die Umweltvorschriften für die Entsorgung zu erfüllen oder um die Kosten für den Erhalt von Prozesswasser zu senken. Zum Beispiel ist ein Verfahren zur Behandlung eines wässrigen Stroms von Formaldehyd oder Ameisensäure in dem US-Patent Nr. 5 606 107 offenbart.

**[0147]** Bezug nehmend auf die [Fig. 2](#) wird eine Ausführungsform für die Oxidation von Ameisensäure und/oder Formaldehyd, die als Nebenprodukt aus der Herstellung von N-(Phosphonomethyl)-glycin durch die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure gebildet werden, erläutert. In dieser Ausführungsform wird beispielsweise der Reaktionsproduktstrom **8** von [Fig. 1](#) durch einen Verdampfer **10** hindurchgeleitet, wo praktisch das gesamte N-(Phosphonomethyl)-glycin-Produkt **11** ausgefällt wird und ein Überkopf-Dampfstrom **15**, welcher verdampftes Formaldehyd, Ameisensäure und Wasser enthält, gebildet wird. Die Konzentration von Formaldehyd und/oder Ameisensäure in dem Dampfstrom **15**, welcher den Verdampfer **10** verlässt, kann jeweils etwa 7500 ppm betragen, wobei typische durchschnittliche Konzentrationen von Formaldehyd etwa 6000 ppm und typische durchschnittliche Konzentrationen von Ameisensäure von etwa 4000 ppm sind.

**[0148]** Der Dampfstrom **15** wird dann kondensiert und das Kondensat wird zu einer Verdampfer-Überkopf-Rückgewinnungseinheit geleitet, welche einen Oxidationsreaktor **21** umfasst, wo Ameisensäure und/oder Formaldehyd mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators, welcher ein Edelmetall auf einem teilchenförmigen Kohlenstoffträger umfasst, oxidiert werden. Die Oxidationsreaktion kann in einer breiten Vielzahl an Reaktorsystemen durchgeführt werden, darin eingeschlossen jegliches herkömmliche diskontinuierliche, halb-diskontinuierliche oder kontinuierliche Reaktorsystem, wobei ein kontinuierliches Reaktorsystem bevorzugt ist. Die Konfiguration des Reaktors ist nicht kritisch. Geeignete herkömmliche Reaktorkonfigurationen schließen zum Beispiel Rührtankreaktoren, Festbettreaktoren, Rieselreaktoren, Wirbelbettreaktoren, Blasenströmungsreaktoren, Pfropfenströmungsreaktoren und Parallelstromreaktoren ein, wobei kontinuierliche Rührtankreaktoren bevorzugt sind. Demzufolge stellte man fest, dass ein einstufiger kontinuierlicher Rührtankreaktor besonders wirksam ist und ein solches einstufiges kontinuierliches Reaktorsystem am meisten bevorzugt ist.

**[0149]** Die Oxidationsreaktionsmischung wird vorzugsweise über eine Mikrofiltereinheit **25** zirkulieren gelassen, um einen gereinigten Wasserstrom **27** von der Katalysatoraufschlammung **29** zu separieren. Der gereinigte Wasserstrom **27** kann abgeführt werden oder kann vorzugsweise in den Prozess zur Erzeugung von N-(Phosphonomethyl)-glycin durch die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure rückgeführt werden. Die Katalysatoraufschlammung **29** wird vorzugsweise zur nachfolgenden Verwendung in dem Oxidationsreaktor **21** rückgeführt. Geeignete Mikrofiltereinheiten **25** können jedwede herkömmliche Filtervorrichtung zum Separieren einer Aufschlammung von einem wässrigen Strom einschließen, wobei eine bevorzugte Mikrofiltereinheit einen Querstromfilter, wie einen HyPulse<sup>®</sup>-Filter, der kommerziell von Mott Metallurgical Corp. of Farmington, CT, erhältlich ist, umfasst.

**[0150]** In einer typischen Ausführungsform, in welcher ein kontinuierliches Oxidations-Reaktorsystem zum

Einsatz kommt, wird teilchenförmiger Katalysator periodisch in die Verdampfer-Überkopf-Rückgewinnungseinheit eingefüllt. Nach etwa vier Monaten müssen die Katalysatormasse in dem Oxidationsreaktor sowie die Mikrofilter aufgrund der Kapazitätsverringern, die durch die allmähliche Verstopfung des Mikrofilters verursacht wird, ersetzt werden. Allgemein ist diese Verstopfung des Mikrofilters eine Folge der Zunahme an gelöstem Sauerstoff in dem Reaktorsystem. Allerdings stellte sich gemäß der vorliegenden Erfindung heraus, dass der Einsatz eines ergänzenden Promoters wie obenstehend beschrieben (besonders Bismut, Tellur oder eine Kombination von Bismut und Tellur) die Oxidation von Formaldehyd und/oder Ameisensäure verstärkt, so dass weniger Katalysator in den Oxidationsreaktor über den standardmäßigen Vier-Monats-Betrieb eingefüllt werden muss. Vorzugsweise ist ein ergänzender Promoter ausreichend, um die Menge des in den Oxidationsreaktor eingefüllten Katalysators um etwa 20 %, stärker bevorzugt um etwa 30 % und am meisten bevorzugt um etwa 40 % zu verringern. Was noch wichtiger ist, es wurde festgestellt, dass der Einsatz eines ergänzenden Promoters wie obenstehend beschrieben (besonders Bismut, Tellur oder eine Kombination von Bismut und Tellur) die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators verstärkt, so dass die Lebensdauer des Katalysators verlängert werden kann, womit die Menge an gelöstem Sauerstoff in dem Reaktorsystem herabgesetzt wird, so dass die effektive Lebensdauer zwischen dem Austausch der Mikrofiltereinheit ebenfalls verlängert wird. Noch spezieller ist der Einsatz eines ergänzenden Promoters gemäß der vorliegenden Erfindung ausreichend, um die tatsächliche Katalysatorlebensdauer um mindestens etwa 10 %, stärker bevorzugt um mindestens etwa 15 %, und am meisten bevorzugt um mindestens etwa 20 % zu verlängern.

## V. Beispiele

**[0151]** Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung lediglich weiter veranschaulichen und erläutern. Diese Erfindung sollte daher nicht auf irgendwelche Details in diesen Beispielen beschränkt werden.

### Beispiel 1. Bestimmen des Porenvolumens des Kohlenstoffträgers

**[0152]** Ein Micromeritics ASAP 2000-Oberflächen- und Porenvolumen-Verteilungsinstrument kam für die Gewinnung der Daten zum Einsatz. Die Bestimmung der Gesamtoberfläche beinhaltet das Aussetzen eines bekannten Gewichts eines Feststoffs an einen bestimmten Druck eines nichtspezifischen Adsorbatgases bei einer konstanten Temperatur, z. B. bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff,  $-196^{\circ}\text{C}$ . Während der Äquilibrierung lassen Gasmoleküle der Gashauptteil an der Oberfläche adsorbieren, welche dafür sorgt, dass die durchschnittliche Anzahl an Molekülen in dem Gashauptteil abnimmt, welches wiederum den Druck verringert. Der relative Druck beim Gleichgewicht,  $p$ , als eine Fraktion des Sättigungsdampfdrucks,  $p_0$ , des Gases wird aufgezeichnet. Durch Kombinieren dieser Druckabnahme mit den Volumina des Gefäßes und der Probe kann die Menge (d. h. die Anzahl der Moleküle) des adsorbierten Gases durch die Anwendung der idealen Gasgesetze berechnet werden. Diese Daten werden bei relativen Drücken ( $p/p_0$ ) von ungefähr 0,1 bis 0,3 gemessen, wo die Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller (BET) für die Mehrschicht-Adsorption üblicherweise Anwendung findet. Bei bekannter Anzahl der adsorbierten Gasmoleküle ist es möglich, die Oberfläche mit Hilfe des "bekannten" Querschnittsbereichs des Adsorbats zu berechnen. Für die Fälle, wo nur eine physikalische Adsorption infolge von Van-der-Waals-Kräften erfolgt (d. h. Typ-I-Langmuirische Adsorptionsisotherme) wird die Bestimmung der Oberfläche anhand der beobachteten Druckveränderungen mit Hilfe der BET-Gleichung bewerkstelligt. Die Porengröße und Porengrößenverteilungen werden durch den Erhalt der Daten für den relativen Druck mit der Annäherung  $p/p_0 = 1$ , d. h. in dem Regime erhalten, wo eine Mehrschicht-Adsorption und eine Kapillarkondensation auftreten. Durch die Anwendung der Kelvin-Gleichung und der von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) entwickelten Verfahren können das Porenvolumen und die Fläche erhalten werden.

### Beispiel 2. Hochtemperatur-Desoxidierung eines Kohlenstoffträgers

**[0153]** Die Hochtemperatur-Desoxidierungs-Verfahrensweisen, die in den folgenden Beispielen beschrieben sind, können mit irgendeinem Kohlenstoffträger zur Herstellung eines desoxidierten Kohlenstoffträgers angewandt werden.

**[0154]** Einzelschritt-Hochtemperatur-Desoxidierung #1 unter Verwendung von  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gas Ein Aktivkohleträger (2,5 g) wurde in eine Quarzröhre von 1,9 cm ID (Innendurchmesser)  $\times$  40,6 cm Länge gegeben. Die Röhre wurde an einen Gasstrom angeschlossen, der aus dem Sparging bzw. Verteilen eines  $\text{N}_2$ -Stroms von 70 bis 100 ml/min durch eine wässrige 10 %ige  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung von  $70^{\circ}\text{C}$  resultierte. Die Quarzröhre wurde dann in einen vorerwärmten röhrenförmigen 30,5-cm-Ofen gegeben und bei  $930^{\circ}\text{C}$  60 Minuten lang pyrolysiert und danach auf Raumtemperatur unter einer trockenen  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gekühlt, ohne mit irgendwelcher Luft in Berührung zu kommen.

Einzelschritt-Hochtemperatur-Desoxidierung #2 unter Verwendung von  $\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gas

[0155] Ein Aktivkohleträger (3,55 g) wurde in eine Quarzröhre von 1,9 cm ID × 35,6 cm Länge gegeben. Die Röhre wurde an Ströme von 50 ml/min  $\text{NH}_3$ -Gas und 89 ml/min Dampf angeschlossen und danach in einen vorerwärmten röhrenförmigen 30,5-cm-Ofen gegeben und bei 930°C 30 Minuten lang pyrolysiert. Die Röhre wurde anschließend auf Raumtemperatur unter einer trockenen  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gekühlt, ohne mit irgendwelcher Luft in Berührung zu kommen.

[0156] Um die Vorteile der Desoxidierung des Kohlenstoffträgers vor der Dispergierung des Edelmetalls auf die Oberfläche des Trägers aufzuzeigen, wurden die Leistungen der folgenden zwei Katalysatoren verglichen: einer mit einem Kohlenstoffträger, welcher mit Hilfe der obenstehenden Behandlung desoxidiert wurde, bevor Platin auf dessen Oberfläche dispergiert wurde; und einer mit einem SA-30-Kohlenstoffträger (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA), welcher so, wie von Westvaco erhalten, verwendet wurde. Platin wurde auf die Oberflächen der Kohlenstoffträger unter Anwendung der in Beispiel 3 weiter unten beschriebenen Techniken dispergiert. Die Katalysatoren wurden danach reduziert. In einem Experiment wurden die Katalysatoren unter Verwendung von  $\text{NaBH}_4$  reduziert (siehe Beispiel 12 zu einem Protokoll). In einem zweiten Experiment wurden die Katalysatoren durch Erwärmen in 20 %  $\text{H}_2$  und 80 % Argon während 8 Stunden bei 640°C reduziert.

[0157] Die reduzierten Katalysatoren wurden zur Katalysierung der Oxidation von PMIDA zu N-(Phosphonomethyl)-glycin (d. h. "Glyphosat") unter Anwendung der in Beispiel 5 dargelegten Reaktionsbedingungen verwendet. Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Der Einsatz des desoxidierten Kohlenstoffträgers führte zu kleineren CO-Desorptionswerten, einer geringeren Edelmetall-Herauslösung, einer höheren Formaldehyd-Aktivität und kürzeren Reaktionszeiten.

Tabelle 1

Wirkung der Desoxidierung des Kohlenstoffträgers vor der Dispergierung von Edelmetall auf dessen Oberfläche

Desoxidierungsbehandlung	CO-Desorption vom Kohlenstoffträger (mMol/g)	Reduktion	Pt in Lösung ( $\mu\text{g/g}$ gebildetes Glyph.)	$\text{CH}_2\text{O}$ (mg/g gebildetes Glyph.)	Reaktionszeit <sup>1</sup> (min)
Einzelschritt-Hochtemperatur-Desoxidierung #2	0,23	$\text{NaBH}_4$ Reduziert (Bsp. 12)	8,6	28,5	35,1
SA-30, verwendet wie erhalten	1,99	gleich	54,3	43,1	62,7
Einzelschritt-Hochtemperatur-Desoxidierung #2	0,23	8 h bei 640°C in 20 % $\text{H}_2$ , 80 % Ar	4,8	15,6	29,8
SA-30, verwendet wie erhalten	1,99	gleich	31	19,7	50,7

1. Wenn  $\geq 98$  % des PMIDA verbraucht wurde.

## Beispiel 3. Abscheidung von Platin auf die Oberfläche eines Kohlenstoffträgers

**[0158]** Zwanzig Gramm NUCHAR-Aktivkohle SA-30 (Westvaco Corp. Carbon, Department Covington, VA) wurden in 2 L Wasser 2 Stunden lang aufgeschlämmt. Danach wurden 2,81 Gramm  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelöst in etwa 900 ml Wasser, tropfenweise über einen Zeitraum von 3 bis 4 Stunden zugegeben. Nachdem die  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung vollständig zugegeben war, wurde die Aufschlämmung für 90 weitere Minuten umgerührt. Der pH-Wert der Aufschlämmung wurde danach mit Hilfe von NaOH auf 10,5 neu eingestellt und es wurde für 10 bis 14 weitere Stunden gerührt. Die resultierende Aufschlämmung wurde filtriert und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat eine konstante Leitfähigkeit erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum 10 bis 24 Stunden lang getrocknet. Dieses Material lieferte 5 % Platin auf Kohlenstoff nach der Reduktion.

**[0159]** Es sollte erkannt werden, dass die obenstehende Verfahrensweise zur Abscheidung von Platin auf die Oberfläche anderer Kohlenstoffträger ebenso angewandt werden kann.

## Beispiel 4. Hochtemperatur-Wasserstoff-Reduktion eines Kohlenstoffträgers

**[0160]** Etwa 5,8 g eines getrockneten, nicht-reduzierten Katalysators, bestehend aus 5 Platin auf einem NUCHAR SA-30-Kohlenstoffträger (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, VA) wurden in situ bei 135°C in Argon 1 Stunde lang dehydratisiert, bevor es bei 640°C mit 20 %  $\text{H}_2$  in Argon 11 Stunden lang reduziert wurde. Nach dem Kühlen auf Raumtemperatur unter 20 %  $\text{H}_2$  in Argon war der Katalysator gebrauchsfertig.

**[0161]** Es sollte erkannt werden, dass die obenstehende Verfahrensweise zur Erwärmung anderer Kohlenstoffträger ebenso angewandt werden kann.

## Beispiel 5. Verwendung des Katalysators zur Oxidation von PMIDA zu N-(Phosphonomethyl)-glycin

**[0162]** Dieses Beispiel zeigt die Verwendung der Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktion zur Verbesserung der Katalysatorleistung.

**[0163]** Ein Aldrich-Katalysator, bestehend aus 5 % Platin auf einem Aktivkohleträger (Katalog Nr. 20 593-1, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) wurde bei 640°C 4 – 6 Stunden lang in Gegenwart von 20 %  $\text{H}_2$  und 80 % Argon erwärmt. Im Anschluss wurde dieser zur Katalyse der Oxidation von PMIDA zu Glyphosat verwendet. Seine Leistung wurde mit der Leistung einer Probe des Aldrich-Katalysators verglichen, welcher so, wie von Aldrich erhalten, verwendet wurde.

**[0164]** Die PMIDA-Oxidationsreaktion wurde in einem 200-ml-Glasreaktor unter Verwendung von 11,48 g PMIDA, 0,5 % Katalysator (Trockenbasis), einer Gesamtreaktionsmasse von 140 g, einer Temperatur von 90°C, eines Drucks von 50 psig, einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min und einer Sauerstoffströmungsrate von 100 ml/min durchgeführt.

**[0165]** Die Tabelle 2 zeigt die Resultate. Der Hochtemperatur-wasserstoffreduzierte Katalysator zeigte ein geringeres Herauslösen, eine bessere Formaldehyd-Aktivität und erzeugte weniger NMG. Ferner wurde die Reaktionszeit bei Verwendung des Hochtemperatur-wasserstoffreduzierten Katalysators um 30 % verkürzt.

Tabelle 2

## PMIDA-Oxidation

Ergebnisse für 5 % Pt auf Aktivkohle (Aldrich-Kat. Nr. 20 593-1)

Katalysator	Wie erhalten	Hochtemperatur, H <sub>2</sub> -reduziert
PMIDA (%)	0,4619	0,4430
N-(Phosphonomethyl)-glycin (%)	5,58	5,54
HCO <sub>2</sub> H (mg/g gebildetes Glyph.)	46,99	35,87
CH <sub>2</sub> O (mg/g gebildetes Glyph.)	32,96	14,60
NMG (mg/g gebildetes Glyph.)	3,58	1,32
AMPA (ppm)	172,5	182,0
Endpunkt (min)	64,67	44,17
Pt in Lösung (µg/g gebildetes Glyph.)	32,26	10,50
% Pt-Verlust	0,72	0,232

Beispiel 6. Weitere Beispiele, die den Einsatz von Katalysator zur Oxidation von PMIDA zu N-(Phosphonomethyl)-glycin zeigen

**[0166]** Dieses Beispiel zeigt die Verwendung der Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktions-Behandlung und der Ammoniak-Waschung zur Verbesserung der Katalysatorleistung.

**[0167]** Die Leistungen von sechs Katalysatoren bei der Katalyse der PMIDA-Oxidation wurden verglichen. Diese Katalysatoren waren: (a) ein Katalysator, bestehend aus 5 % Platin auf einem Aktivkohleträger (Katalog-Nr. 33 015-9, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI); (b) der Katalysator nach dem Waschen mit Ammoniak (die Ammoniak-Waschung erfolgte mit Hilfe der gleichen, in Beispiel 10 beschriebenen Technik, mit der Ausnahme, dass der pH-Wert der Katalysatoraufschlämmung auf 11,0, und nicht 9,5, eingestellt wurde und beibehalten wurde); (c) der Katalysator nach einer Erwärmung bei 75°C in 20 % H<sub>2</sub> und 80 % Argon während 4 – 6 Stunden (GPR@75°C); (d) der Katalysator nach der Erwärmung bei 640°C während 4 – 6 Stunden in Gegenwart von 20 % H<sub>2</sub> und 80 % Argon (GPR@640°C); und (e) zwei Katalysatoren nach dem Waschen mit Ammoniak und einer Erwärmung bei 640°C während 4 – 6 Stunden in Gegenwart von 20 % H<sub>2</sub> und 80 % Argon. Die PMIDA-Oxidationsreaktionsbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 5.

**[0168]** Die Tabelle 3 zeigt die Resultate. Der unbehandelte Katalysator zeigte ein relativ starkes Herauslösen und eine schlechte Formaldehyd-Aktivität. Die Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktion bei 640°C in Gegenwart von H<sub>2</sub> führt zu der größten Abnahme beim Herauslösen und einer Erhöhung der Formaldehyd-Aktivität. Eine Erwärmung des Katalysators bei 75°C in 20 % H<sub>2</sub> bei 75°C verringerte das Herauslösen auf ein geringeres Maß, erhöhte aber nicht die Formaldehyd-Aktivität.

Tabelle 3

PMIDA-Oxidationsresultate für 5 % Pt auf Aktivkohle (Aldrich Kat. Nr. 33.015-9)

Katalysator	Wie erhalten	NH <sub>3</sub> -Spülung ohne GPR <sup>1</sup>	GPR@75°C	GPR@640°C	NH <sub>3</sub> -Spülung + GPR@640°C	NH <sub>3</sub> -Spülung + GPR@640°C
PMIDA (%)	ND	ND	ND	0,097	0,083	ND
Glyphosat (%)	5,87	5,65	5,81	5,89	5,85	5,91
HCO <sub>2</sub> H (mg/g gebildetes Glyphosat)	43,46	43,65	38,97	42,14	46,91	52,12
CH <sub>2</sub> O (mg/g gebildetes Glyphosat)	19,39	22,73	19,85	13,78	15,70	17,61
NMG (mg/g gebildetes Glyphosat)	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
Endpunkt (min)	39,33	44,33	38	31,42	34,33	33,33
Pt in Lösung						

(µg/g gebildetes Glyphosat)	42,59	40,71	27,54	5,26	5,30	4,23
% Pt-Verlust	1	0,92	0,64	0,12	0,12	0,1

1. "GPR" bedeutet Reduktion in H<sub>2</sub>

2. "ND" bedeutet nichts detektiert.

**[0169]** Im nächsten Experiment wurden fünf Katalysatoren unter gleichzeitiger Katalysierung der PMIDA-Oxidation analysiert. Diese Katalysatoren waren: (a) ein Katalysator, bestehend aus 5 % Platin auf NUCHAR SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, VA); (b) der Katalysator nach Behandlung mit NaBH<sub>4</sub> (siehe Beispiel 12 zum Protokoll); (c) der Katalysator nach Erwärmung bei 75°C in 20 % H<sub>2</sub> und 80 Argon während 4 – 6 Stunden (GPR@75°C); (d) der Katalysator nach Erwärmung bei 640°C in 20 % H<sub>2</sub> und 80 % Argon während 4 – 6 Stunden (GPR@640°C); (e) der Katalysator nach Spülung mit Ammoniak (mit Hilfe derselben Technik wie in Beispiel 10 beschrieben) und anschließender Erwärmung bei 640°C in 20 % H<sub>2</sub> und 80 Argon während 4 – 6 Stunden. Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 5.

**[0170]** Die Tabelle 4 zeigt die Resultate. Der unbehandelte Katalysator zeigt ein relativ hohes Maß der Herauslösung von Platin und eine geringe Formaldehyd-Aktivität. Der Katalysator zeigte auch ein hohes Herauslösen und eine niedrige Formaldehyd-Aktivität nach der Behandlung mit NaBH<sub>4</sub>, wie GPR@75°C. Demgegenüber zeigte GPR@640°C eine höhere Formaldehyd-Aktivität und ein geringeres Herauslösen.



Tabelle 4

PMIDA-Oxidationsresultate unter Verwendung von 5 % Pt auf NUCHAR SA-30

Katalysator	Nicht reduziert	NaBH <sub>4</sub> reduziert	GPR@75°C	GPR@640°C	NH <sub>3</sub> -Spülung + GPR@640°C
Glyphosat (%)	2,50	5,71	4,92	5,17	5,19
HCO <sub>2</sub> H (mg/g gebildetes Glyphosat)	59,56	51,14	57,85	30,85	38,21
CH <sub>2</sub> O (mg/g gebildetes Glyphosat)	115,28	43,13	48,52	19,67	20,79
NMG (mg/g gebildetes Glyphosat)	1,64	2,17	6,41	0,37	1,73
AMPA (ppm)	58,16	193,9	174,0	138,5	156,3
Endpunkt (min)	62,67	62,67	70,67	50,67	59,33

Pt in Lösung (µg/g gebildetes Glyphosat)	84,00	54,29	81,30	30,95	19,27
% Pt-Verlust	0,84	1,24	1,6	0,64	0,4

Beispiel 7. Auswirkung der C/O und O/Pt-Verhältnisse an der Oberfläche des Katalysators

**[0171]** Das Kohlenstoffatom-zu-Sauerstoffatom-Verhältnis und das Sauerstoffatom-zu-Platinatom-Verhältnis an den Oberflächen von verschiedenen frischen Katalysatoren wurden mit Hilfe eines PHI Quantum 2000 ESCA-Mikrosonden-Spektrometers (Physical Electronics, Eden Prairie, MN) analysiert. Die Oberflächenanalyse erfolgte durch Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse ("ESCA") mit dem Instrument im Verzögerungsmodus, bei einer festgelegten Bandpassenergie des Analysiergeräts (konstante Auflösung). Die Analyse beinhaltet die Bestrahlung der Probe mit weicher Röntgenstrahlung, z. B. Al K<sub>α</sub> (1486,6 eV), deren Energie ausreicht, um Kern- und Valenzelektronen zu ionisieren. Die abgestoßenen Elektronen lassen die Probe mit einer kinetischen Energie zurück, die dem Unterschied zwischen der anregenden Strahlung und der "Bindungsenergie" des Elektrons entspricht (unter Ignorierung der Abtrennungsarbeitseffekte). Weil nur die elastischen Elektronen, d. h. diejenigen, die keinen Energieverlust durch irgendein unelastisches Ereignis erlitten haben, im Photoelektronenpeak gemessen werden und weil die unelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Feststoffen kurz ist, ist ESCA an sich eine oberflächenempfindliche Technik. Die kinetische Energie der Elektronen wird mit Hilfe eines elektrostatischen Analysegeräts gemessen und die Zahl der Elektronen wird mit Hilfe eines Elektronenvervielfältigers bestimmt. Die Daten werden als die Anzahl der detektierten Elektronen versus die Bindungsenergie der Elektronen präsentiert. ESCA-Untersuchungsspektren wurden mit Hilfe von monochromatischer Al K<sub>α</sub>-Röntgenstrahlung für die Anregung der Photoelektronen mit dem Analysegerät, das auf eine Bandpassenergie von 117 eV eingestellt war, gewonnen. Die Röntgenstrahlungsquelle wurde mit 40 Watt Leistung betrieben und Daten wurden von dem 200-µm-Punkt auf der bestrahlten Probe erfasst. Diese Bedingungen ergeben eine hohe Empfindlichkeit, aber eine geringe Energieauflösung. Die Spektren wurden akkumuliert mit Hilfe einer 1,0-eV-Schrütgröße über den Bereich von 1100 eV bis 0 eV und unter gleichzeitiger Hinzufügung von sich wiederholenden Scans zur Erreichung eines annehmbaren Signal-Rauschverhältnisses bei den Daten. Die vorliegenden Elemente wurden identifiziert und quantifiziert mit Hilfe der Standard-Datenverarbeitungs- und Analysenverfahrensweisen, die mit den Geräten durch den Verkäufer zur Verfügung gestellt werden. Aus den relativen Intensitäten der Photoelektronenpeaks werden die relativen Atomkonzentrationen der Elemente Pt/C/O erhalten. Die ESCA-Analyse wird allgemein mit einer Präzision von ± 20 % unter Verwendung von tabellarisierten Responsefaktoren für eine bestimmte Gerätekonfiguration angegeben.

**[0172]** Die Tabelle 5 zeigt die C/O- und O/Pt-Verhältnisse an der Oberfläche jedes frischen Katalysators und den Grad des HerauslöSENS für jeden der Katalysatoren während einer Ein-Zyklus-PMIDA-Oxidationsreaktion.

Tabelle 5

Auswirkungen der C/O- und O/Pt-Verhältnisse während der PMIDA-Oxidation<sup>1</sup>

Katalysator	Reduktionsbehandlung nach der Abscheidung von Edelmetall	C/O-Verhältnis	O/Pt-Verhältnis	Pt in Lösung ( $\mu\text{g/g}$ ) <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub> O (mg/g) <sup>3</sup>
5 % Pt auf desoxidiertem Kohlenstoff <sup>5</sup>	NaBH <sub>4</sub> -reduziert	23,7	3	ND <sup>4</sup>	
Gleich	Pt(II) <sup>6</sup> 640°C/9h/10 % H <sub>2</sub>	35,3	17	1,2	24,44
Gleich	NaBH <sub>4</sub> -reduziert	21,1	3	6,9	
Aldrich-Kat. Nr. 33015-9	640°C/6h/20 % H <sub>2</sub>	67,9	3	5,2	13,78
Gleich	75°C/6h/20 % H <sub>2</sub>	13,4	10	27,5	19,85
Gleich	Verwendet wie erhalten	13,3	10	42,6	19,39
Aldrich-Kat. #20593-1	640°C/6h/20 % H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> -Spülung/pH = 11	45,2	7	10,5	21,90
Gleich	640°C/6h/20 % H <sub>2</sub>	37,7	10	10,5	14,60
Gleich	Verwendet wie erhalten	9,1	26	32,3	32,96
5 % Pt auf SA-30 Westvaco Kohlenstoff	640°C/7h/20 % H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> -Spülung/pH = 9,5	67,7	8	19,3	20,79
Gleich	640°C/8h/20 % H <sub>2</sub>	63,3	8	30,9	19,67
Gleich	75°C/7h/20 % H <sub>2</sub>	13,2	32	81,3	48,52

<sup>1</sup>Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 5 verwendet.<sup>2</sup> $\mu\text{g}$  Pt, das in die Lösung pro Gramm gebildetem Glyphosat herausgelöst wurde.<sup>3</sup>mg Formaldehyd pro Gramm gebildetem Glyphosat.<sup>4</sup>"ND" bedeutet 'nichts detektiert'.<sup>5</sup>Der Kohlenstoffträger wurde desoxidiert mit Hilfe der einstufigen Hochtemperatur-Desoxidierungstechnik #2, wie in Beispiel 2 beschrieben.<sup>6</sup>Das Pt wurde unter Verwendung von Diammindinitrito P (II) abgeschieden, wie in Beispiel 11 beschrieben.

Beispiel 8. Analyse der Katalysatoroberfläche mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse mit In-line-Massenspektroskopie (TGA-MS)

**[0173]** Die Konzentration von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an den Oberflächen von verschiedenen frischen Katalysatoren wurde durch thermogravimetrische Analyse mit In-line-Massenspektroskopie (TGA-MS) unter Helium bestimmt. Um diese Analyse durchzuführen, wird eine getrocknete Probe (100 mg) frischer Katalysator in einem Keramikbecher auf eine Mettler-Waage gegeben. Die Atmosphäre, welche die Probe umgibt, wird danach mit Helium unter Verwendung einer Strömungsrate von 150 ml/min bei Raumtemperatur während 10 Minuten gespült. Die Temperatur wird im Anschluss mit 10°C pro Minute von 20 auf 900°C erhöht und danach 30 Minuten lang auf 900°C gehalten. Die Desorptionen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden durch ein In-line-Massenspektrometer gemessen. Das Massenspektrometer wird in einem eigenen Experiment unter Verwendung einer Probe von Calciumoxalatmonohydrat unter den gleichen Bedingun-

gen kalibriert.

**[0174]** Die Tabelle 6 zeigt die Menge von desorbiertem Kohlenmonoxid pro Gramm jedes Katalysators mit Hilfe von TGA-MS und die herausgelöste Menge für jeden der Katalysatoren während einer Ein-Zyklus-PMIDA-Oxidationsreaktion unter Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen wie in Beispiel 5. Wie die Tabelle 6 zeigt, tendiert das Herauslösen mit einer Abnahme der CO-Desorption dazu, zurückzugehen und ist besonders gering, wenn die Desorption nicht höher als 1,2 mMol/g (mMol desorbiertes CO pro Gramm Katalysator) ist.

Tabelle 6

Auswirkungen von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, die von der Katalysatoroberfläche als CO während der TGA-MS desorbieren

Katalysator	Reduktionsbehandlung	TGA-MS (mMol/g) <sup>1</sup>	Pt in Lösung (µg/g) <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub> O (mg/g) <sup>3</sup>
Aldrich-Kat. #33015-9	640°C/6h/20 % H <sub>2</sub>	0,41	5,2	13,78
Gleich	640°C/6h/20 % H <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> -Spülung/pH = 9,5	0,38	5,3	15,70
Gleich	75°C/6h/20 % H <sub>2</sub>	1,87	27,5	19,85
Gleich	NH <sub>3</sub> -Spülung/pH = 9,5	1,59	40,7	22,73
Gleich	Verwendet wie erhalten	1,84	42,6	19,39

1. mMol CO pro Gramm Katalysator
2. µg Edelmetall, das in die Lösung pro Gramm gebildetem Glyphosat herausgelöst wird.
3. mg Formaldehyd pro Gramm gebildetem Glyphosat.

Beispiel 9. Auswirkung der Temperatur während der Hochtemperatur-Gasphasen-Reduktion

**[0175]** Dieses Beispiel zeigt die Auswirkungen der Anwendung verschiedener Temperaturen bei der Erwärmung des Katalysators in Gegenwart eines Reduktionsmittels.

**[0176]** Ein nicht-reduzierter Katalysator mit 5 % Platin auf einem Aktivkohleträger (welcher unter Anwendung der in Beispiel 2 beschriebenen einstufigen Hochtemperatur-Desoxidierungstechnik #2 desoxidiert wurde, bevor das Platin abgeschieden wird) wurde bei verschiedenen Temperaturen in 10 % H<sub>2</sub> und 90 % Argon etwa 2 Stunden lang erwärmt. Der Katalysator wurde danach zur Katalyse der PMIDA-Oxidationsreaktion verwendet. Die Reaktion wurde in einem 250-ml-Glasreaktor unter Verwendung von 5 g PMIDA, 0,157 % Katalysator (Trockenbasis), 200 g Gesamtreaktionsmasse, einer Temperatur von 80°C, eines Drucks von 0 psig und einer Sauerstoff-Strömungsrate von 150 ml/min durchgeführt.

**[0177]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt. Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur von 125°C auf 600°C verringert den Grad der Edelmetall-Herauslösung und erhöht die Formaldehyd-Oxidationsaktivität während der Oxidationsreaktion von PMIDA in Glyphosat.

Tabelle 7

## Auswirkungen der Reduktionstemperatur

Reduktions-temperatur (°C)	Pt in Lösung (normiert <sup>1</sup> )	CH <sub>2</sub> O (normiert <sup>2</sup> )	C/O-Verhältnis	O/Pt-Verhältnis
125	1,00	0,41	26	13
200	0,44	0,80	27	14
400	0,18	0,93	42	10
500	0,14	0,95	32	14
600	0,06	1,00	40	11

1. Ein normierter Wert von 1,00 entspricht der höchsten Menge von Pt, die in Lösung während dieses Experiments festgestellt wurde.
2. Ein normierter Wert von 1,00 entspricht der höchsten Formaldehyd-Aktivität während dieses Experiments.

## Beispiel 10. Spülen des Katalysators mit Ammoniak

**[0178]** Ein nicht-reduzierter Katalysator (6,22 g), bestehend aus 5 % Platin auf einem Aktivkohleträger (welcher unter Anwendung der in Beispiel 2 beschriebenen einstufigen Hochtemperatur-Desoxidierungstechnik #2 desoxidiert wurde, bevor das Platin auf den Träger abgeschieden wurde) wurde in 500 ml Wasser 30 Minuten lang aufgeschlämmt. Im Anschluss wurde der pH-Wert der Aufschlämmung mit verdünntem wässrigen Ammoniak auf 9,5 eingestellt, und die Aufschlämmung wurde 1 Stunde lang umgerührt, wobei wässriges Ammoniak periodisch zugegeben wurde, um den pH-Wert auf 9,5 zu halten. Die resultierende Aufschlämmung wurde filtriert und einmal mit etwa 300 ml Wasser gewaschen. Der Nasskuchen wurde danach bei 125°C unter Vakuum etwa 12 Stunden lang getrocknet. Dieser Katalysator wurde bei 640°C 11 Stunden lang in 10 % H<sub>2</sub> und 90 % Argon erwärmt und danach mit zwei anderen Katalysatoren, bestehend aus 5 % Platin auf NUCHAR-Aktivkohle verglichen: (a) einer reduziert bei Raumtemperatur mit NaBH<sub>4</sub> (siehe Beispiel 12 zu einem Protokoll) und (b) einer erwärmt bei 640°C in 10 % H<sub>2</sub> und 90 % Argon während 11 Stunden. Die Reaktionen waren die gleichen wie in Beispiel 5.

**[0179]** Die Resultate sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die Platin-Herauslösung war am geringsten mit dem Katalysator, welcher mit Ammoniak vor der Hochtemperatur-Wasserstoffreduktion gespült wurde.

Tabelle 8

## Auswirkungen des Ammoniak-Spülens

Katalysator	CH <sub>2</sub> O (mg/g) <sup>1</sup>	HCO <sub>2</sub> H (mg/g)	NMG (mg/g)	Pt in Lösung (µg/g)
NH <sub>3</sub> -gespült, Hochtemperatur, H <sub>2</sub> -reduziert	10,62	28,79	0,83	0,50
Hochtemperatur, H <sub>2</sub> -reduziert	14,97	27,82	1,38	4,64
Raumtemperatur, NaBH <sub>4</sub> -reduziert	28,51	70,16	2,59	8,64

## 1. Diese Mengen sind pro Gramm gebildetes Glyphosat.

## Beispiel 11. Verwendung eines weniger oxidierenden Edelmetallvorläufers

**[0180]** Platin wurde auf einem Aktivkohleträger unter Verwendung von Diammindinitritoplatin(II) abgeschieden. Etwa 20 g Aktivkohleträger wurden unter Anwendung der in Beispiel 2 beschriebenen einstufigen Hochtemperatur-Desoxidierungstechnik #2 desoxidiert. Als Nächstes wurde dieser in 2 L Wasser 2 Stunden lang aufgeschlämmt. Etwa 51,3 g einer 3,4 %igen Lösung Diammindinitritoplatin(II), verdünnt auf 400 g mit Wasser, wurden danach tropfenweise über einen Zeitraum von 3 – 4 Stunden zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Rühren für weitere 90 Minuten fortgesetzt. Der pH-Wert wurde neu auf 10,5 durch Zugabe von verdünnter wässriger NaOH eingestellt und das Rühren wurde für 10 – 14 weitere Stunden fortgesetzt. Die Aufschlammung wurde danach filtriert und mit einer reichlichen Menge an Wasser gewaschen, bis das Filtrat eine konstante Leitfähigkeit erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum 10 – 24 Stunden lang getrocknet. Der resultierende Katalysator wurde bei 640°C 4 – 6 Stunden lang in 10 % H<sub>2</sub> und 90 % Argon erwärmt.

**[0181]** Eine Kontrolle wurde unter Verwendung von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> hergestellt, um Platin auf demselben Kohlenstoff abzuscheiden. Die Kontrolle wurde unter den gleichen Bedingungen erwärmt wie der unter Verwendung von Diammindinitritoplatin(II) hergestellte Katalysator.

**[0182]** Diese Katalysatoren wurden verglichen unter Katalysierung der PMIDA-Oxidationsreaktion. Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 5.

**[0183]** Der unter Verwendung von Diammindinitritoplatin(II) hergestellte Katalysator zeigte eine geringere Herauslösung als die Kontrolle. Nur 1,21 µg Platin pro Gramm gebildetem Glyphosat wurden in Lösung herausgelöst, was etwa dreimal besser war als die Kontrolle.

Beispiel 12. Reduzieren der Katalysatoroberfläche unter Verwendung von NaBH<sub>4</sub>

**[0184]** Der Zweck dieses Beispiels ist es, die Auswirkungen des Reduzierens des Katalysators unter Verwendung von NaBH<sub>4</sub> aufzuzeigen.

**[0185]** Etwa 5 g eines Aktivkohleträgers (welcher unter Anwendung der in Beispiel 2 beschriebenen einstufigen Hochtemperatur-Desoxidierungstechnik #2 desoxidiert wurde, bevor das Platin auf den Träger abgeschieden wurde) wurden mit 85 ml destilliertem Wasser in einem 250-ml-Rundkolben aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde in einem Vakuum etwa 1 Stunde lang umgerührt. Als Nächstes wurden 0,706 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 28 ml destilliertem Wasser der Aufschlammung mit einer Rate von etwa 1 ml pro 100 Sekunden zugegeben, wobei das Vakuum immer noch angewandt wurde. Nach dem Rühren über Nacht in dem Vakuum wurde der

Reaktor auf Atmosphärendruck gebracht, indem eine N<sub>2</sub>-Strömung eingelassen wurde. Nachdem die Aufschlammung sich absetzen gelassen wurde, wurden ungefähr 30 ml farbloser Überstand dekantiert. Die verbleibende Aufschlammung wurde zu einem 100-ml-Teflon-Rundboden übertragen. An diesem Punkt wurde der pH-Wert mit 0,3 g NaOH auf 12,2 eingestellt. Danach wurden 2,3 ml NaBH<sub>4</sub> in 14 M NaOH mit 0,075 ml/min zugesetzt. Im Anschluss wurde die resultierende Aufschlammung 1 Stunde lang umgerührt, filtriert und 5 Mal mit 50 ml destilliertem Wasser gespült. Der Katalysator wurde dann bei 125°C und 6 mmHg 12 Stunden lang getrocknet.

**[0186]** Der resultierende Katalysator wurde zur Katalyse der PMIDA-Oxidation verwendet. Die Reaktion wurde in einem rostfreien 300-ml-Stahlreaktor unter Verwendung von 0,5 % Katalysator, 8,2 % PMIDA, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 65 psig, einer Temperatur von 90°C, einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min und einer Sauerstoff-Einspeisrate von 72 ml/min durchgeführt.

**[0187]** Ein Kontrollexperiment wurde ebenfalls bei den gleichen Reaktionsbedingungen unter Verwendung von 5,23 % Platin auf einem Aktivkohleträger durchgeführt (welcher unter Anwendung der in Beispiel 2 beschriebenen einstufigen Hochtemperatur-Desoxidierungstechnik #2 desoxidiert wurde, bevor das Platin auf den Träger abgeschieden wurde).

**[0188]** Die Tabelle 9 zeigt die Resultate unter Verwendung des NH<sub>4</sub>-reduzierten Katalysators, und die Tabelle 10 zeigt die Resultate des Kontrollexperiments. Das Reduzieren mit NaBH<sub>4</sub> verringerte die Menge des herausgelösten Edelmetalls. Es verringerte ebenfalls die Menge an Formaldehyd und NMG nach einer Benutzungsdauer.

Tabelle 9

Resultate unter Verwendung von mit NaBH<sub>4</sub> behandeltem Katalysator

Lauf #	1	2	3	4	5	6
Glyphosat (%)	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 <sub>2</sub> O (mg/g Glyph.)	28,5	31,5	47,8	38,8	41,6	45,8
HCO <sub>2</sub> H (mg/g Glyph.)	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 Glyph.)	2,6	3,6	3,6	4,2	4,7	4,7
Pt in Lösung (µg/g Glyph.)	8,64	8,60	5,22	6,96	6,91	5,20
% Pt-Verlust	0,20	0,20	0,12	0,16	0,16	0,12

Tabelle 10

Resultate unter Verwendung von Katalysator, der nicht mit NaBH<sub>4</sub> behandelt wurde

Lauf #	1	2	3	4	5	6
Glyphosat (%)	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 <sub>2</sub> O (%)	20,9	23,6	38,4	44,2	47,7	58,3
HCO <sub>2</sub> H (%)	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 Glyph.)	1,5	3,0	5,4	6,9	10,6	7,3
Pt in Lösung (µg/g Glyph.)	63,6	62,2	44,7	34,6	28,8	28,6
% Pt-Verlust	1,30	1,34	0,92	0,73	0,61	0,61

Beispiel 13. Verwendung von Bismut als Katalysator-Oberflächen-Promoter

**[0189]** Eine 500-g-Lösung wurde hergestellt, bestehend aus 10<sup>-3</sup> M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O in 10<sup>-3</sup> M Ameisensäurelösung. Diese Lösung wurde zu 500 g einer 5 %igen Formaldehydlösung, die 6,0 g von 5 % Platin auf einem Aktivkohleträger enthielt, hinzugegeben. Die Lösung wurde bei 40°C unter N<sub>2</sub> über Nacht umgerührt und danach mit einem Büchner-Trichter filtriert. Ein Aliquot wurde getrocknet und anschließend durch Röntgenfluoreszenz analysiert. Der Katalysator hatte einen Trocknungsverlust ("LOD") von 63 %. Der trockene Katalysator enthielt, wie sich herausstellte, ungefähr 3 % Bismut und 4 % Platin.

**[0190]** Die Folgenden wurden in einen rostfreien 300-ml-Autoklaven aus Stahl gegeben: 16,4 g PMIDA; 4,16 g Aktivkohlekatalysator, 0,68 g des obenstehenden Katalysators, bestehend aus 3 % Bismut/4 % Platin auf seiner Oberfläche und 179,4 g Wasser. Die Reaktion wurde bei einem Druck von 65 psig, einer Temperatur von 90°C, einer Sauerstoff Strömungsrate von 38 ml/min und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Reaktion wurde weiterlaufen gelassen, bis die PMIDA erschöpft war. Die Produktlösung wurde von dem Katalysator mittels Filtration abgetrennt und die Lösung wurde mit 6 g 50 %iger NaOH-Lösung neutralisiert. Der Katalysator wurde ohne Spülen über 5 Durchläufe hinweg rückgewonnen. Die Analyse der Produktlösung wurde für jeden Durchlauf durchgeführt. Zwei Kontrollen wurden ebenfalls in derselben Weise wie weiter oben durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die 0,68 g des Bi/Pt/Kohlenstoff-Katalysators weggelassen wurden.

**[0191]** Die Resultate sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Durchläufe mit dem Bi/Pt/Kohlenstoff-Katalysator lieferten niedrigere Mengen an Formaldehyd, Ameisensäure und NMG in dem Produkt.

Tabelle 11

PMIDA-Oxidationsresultate unter Verwendung von Pt/Bi/C-Katalysator

	Kontrolle #1	Kontrolle #2	1. Durchlauf	2. Durchlauf	3. Durchlauf	4. Durchlauf	5. Durchlauf
Glyphosat (%)	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 <sup>1</sup>	DBNQ
CH <sub>2</sub> O (mg/g gebildetes Glyph.)	142	138	28	31	34	38	42
HCO <sub>2</sub> H (mg/g gebildetes Glyph.)	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 gebildetes Glyph.)	16,3	19,3	0,7	0,9	1,4	2,3	2,6

1. DBNQ = detektierbar, aber nicht quantifiziert.

Beispiel 14. Abscheiden eines Zinn-Promoters auf einen Kohlenstoffträger

**[0192]** Aktivkohle (20 g) wurde in etwa 2 L Wasser aufgeschlämmt. Als Nächstes wurden 0,39 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 500 g 0,5 %iger HNO<sub>3</sub> gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise der Kohlenstoffaufschlämmung zugegeben. Nachdem die ganze Lösung zugegeben war, wurde die Aufschlämmung 2 Stunden lang umgerührt. Der pH-Wert wurde danach auf 9,5 eingestellt und die Aufschlämmung wurde für ein paar weitere Stunden umgerührt. Als Nächstes wurde die Aufschlämmung filtriert und mit einer reichlichen Menge an Wasser gewaschen, bis das Filtrat ein konstantes Leitvermögen erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet unter Erhalt von 1 % Zinn auf Kohlenstoff. Im Anschluss an das Trocknen wurden die 1 % Zinn auf Kohlenstoff in Argon bei 500°C 6 Stunden lang kalziniert.

**[0193]** Um Platin auf dem Kohlenstoffträger abzuscheiden, wurden 5 g der 1 % Zinn auf Kohlenstoff zuerst in etwa 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Danach wurden 0,705 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in etwa 125 ml Wasser gelöst und tropfenweise zugegeben. Nachdem die gesamte H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung zugegeben war, wurde die Aufschlämmung 2,5 Stunden lang umgerührt. Der pH-Wert wurde mit verdünnter NaOH auf 9,5 eingestellt und das Rühren wurde für ein paar weitere Stunden fortgesetzt. Die Aufschlämmung wurde filtriert und mit einer reichlichen Menge an Wasser gewaschen, bis das Filtrat ein konstantes Leitvermögen erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet.

**[0194]** Diese Technik lieferte einen Katalysator, welcher 5 % Platin und 1 % Zinn auf Kohlenstoff umfasste.

Beispiel 15. Abscheiden eines Eisen-Promoters auf einem Kohlenstoffträger

**[0195]** Ungefähr 5 g Aktivkohle wurden in etwa 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Als Nächstes wurden 0,25 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in 75 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise der Kohlenstoffaufschlämmung zugegeben. Nachdem die ganze Lösung zugegeben war, wurde die Aufschlämmung 2 Stunden lang umgerührt. Die Aufschlämmung wurde danach filtriert und mit einer reichlichen Menge an Wasser gewaschen, bis das Filtrat ein konstantes Leitvermögen erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet unter Erhalt von 1 % Eisen auf Kohlenstoff. Im Anschluss an das Trocknen wurden die 1 % Eisen auf Kohlenstoff in Argon bei etwa 500°C 8 Stunden lang kalziniert.



**[0196]** Um Platin auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abzuscheiden, wurden 2,5 g der 1 % Eisen auf Kohlenstoff zuerst in etwa 180 ml Wasser aufgeschlämmt. Danach wurden 0,355 g  $H_2PtCl_6$  in etwa 70 ml Wasser gelöst und tropfenweise zugegeben. Nachdem die gesamte Lösung zugegeben war, wurde die Aufschlammung für weitere drei Stunden umgerührt. Der pH-Wert wurde mit verdünnter NaOH auf etwa 10,0 eingestellt und das Rühren wurde für ein paar weitere Stunden fortgesetzt. Als Nächstes wurde die Aufschlammung filtriert und mit einer reichlichen Menge an Wasser gewaschen, bis das Filtrat ein konstantes Leitvermögen erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet.

**[0197]** Diese Technik liefert einen Katalysator, welcher 5 % Platin und 1 % Eisen auf Kohlenstoff umfasst.

Beispiel 16. Auswirkung des Vorhandenseins von Edelmetall auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers

**[0198]** Dieses Beispiel zeigt die Vorteile der Verwendung eines Kohlenstoffträgers mit einem Edelmetall auf seiner Oberfläche zur Bewirkung der Oxidation von PMIDA, im Gegensatz zu einem Nur-Kohlenstoff-Katalysator ohne ein Edelmetall auf seiner Oberfläche.

**[0199]** Die PMIDA-Oxidationsreaktion wurde in Gegenwart eines Nur-Kohlenstoff-Katalysators durchgeführt, welcher unter Anwendung der in Beispiel 2 beschriebenen einstufigen Hochtemperatur-Desoxidierungstechnik #2 desoxidiert wurde. Die Reaktion wurde in einem rostfreien 300-ml-Stahlreaktor unter Verwendung von 0,365 % Katalysator, 8,2 % PMIDA, einer Gesamtreaktionsmasse von 200 g, eines Drucks von 65 psig, einer Temperatur von 90°C, einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min und einer Sauerstoff-Einspeisrate von 38 ml/min durchgeführt.

**[0200]** Die Tabelle 12 zeigt die Reaktionszeiten (d. h. die Zeit für den Verbrauch von mindestens 98 % des PMIDA) von 5 Zyklen für den Nur-Kohlenstoff-Katalysator. Die Tabelle 12 zeigt auch die Reaktionszeiten für die zwei Pt-auf-Kohlenstoff-Katalysatoren in Beispiel 12 über 6 Zyklen unter den in Beispiel 12 beschriebenen Reaktionsbedingungen. Wie anhand von Tabelle 12 zu sehen ist, tendiert die Deaktivierung des Nur-Kohlenstoff-Katalysators pro Zyklus allgemein dazu, höher zu sein (d. h. die Reaktionszeiten tendieren dazu, pro Zyklus stärker zuzunehmen) als die Deaktivierung der Kohlenstoffkatalysatoren, die ein Edelmetall auf ihren Oberflächen aufwiesen. Die Deaktivierung scheint besonders dort geringer zu sein, wo der Katalysator mit  $NaBH_4$  reduziert wurde, nachdem das Edelmetall auf die Oberfläche abgeschieden wurde. Ohne an irgendeine spezielle Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass die Deaktivierung des mit  $NaBH_4$  reduzierten Katalysators geringer war als die Deaktivierung des anderen Pt-auf-Kohlenstoff-Katalysators, weil das Platin auf dem  $NaBH_4$ -Katalysator weniger herausgelöst wurde als das Platin auf dem anderen Pt-auf-Kohlenstoff-Katalysator. Siehe Beispiel 12, Tabellen 9 & 10.

Tabelle 12

Resultate unter Verwendung von Katalysator, der nicht mit  $NaBH_4$  behandelt wurde

Lauf #	1	2	3	4	5	6
Laufzeit für Nur-Kohlenstoff-Katalysator (min)	45,4	55,0	64,4	69,8	75,0	
Laufzeit für 5 % Platin auf Kohlenstoffkatalysator, der reduziert wurde, w/ $NaBH_4$ (min)	35,1	NA <sup>1</sup>	NA	35,2	35,8	35,8
Laufzeit für 5,23 % Platin auf Kohlenstoffkatalysator (min)	40,4	42,0	44,2	44,1	44,9	52,7

1. Nicht verfügbar aufgrund von Temperaturproblemen.

Beispiel 17. Die Wirkung der Verwendung eines Katalysators, umfassend ein mit einem Katalysator-Oberflächen-Promoter legiertes Edelmetall

**[0201]** Dieses Beispiel zeigt die Vorteile eines Katalysators, welcher mit Eisen legiertes Platin umfasst.

#### 1. Katalysator, umfassend mit Eisen legiertes Platin

**[0202]** Um den Katalysator, welcher mit Eisen legiertes Platin umfasst, herzustellen, wurden etwa 10 Gramm Aktivkohle in etwa 180 ml Wasser aufgeschlämmt. Als Nächstes wurden 0,27 Gramm  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 1,39 Gramm  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Hydrat gemeinsam in etwa 60 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise der Kohlenstoffaufschlämmung über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten zugegeben. Während der Zugabe fiel der pH-Wert der Aufschlämmung ab und wurde unter Verwendung einer verdünnten NaOH-Lösung (d. h. einer 1,0- bis 2,5-Mol-Lösung von NaOH) auf etwa 4,4 bis etwa 4,8 gehalten. Danach wurde die Aufschlämmung weitere 30 Minuten lang bei einem pH-Wert von etwa 4,7 umgerührt. Die Aufschlämmung wurde danach unter  $\text{N}_2$  auf  $70^\circ\text{C}$  mit einer Rate von etwa  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  unter Halten des pH-Wertes auf etwa 4,7 erwärmt. Nach Erreichen von  $70^\circ\text{C}$  wurde der pH-Wert langsam über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten auf 6,0 unter Zusetzung der verdünnten NaOH-Lösung erhöht. Das Rühren wurde über einen Zeitraum von etwa 10 min fortgesetzt, bis der pH-Wert sich bei etwa 6,0 stabilisierte. Die Aufschlämmung wurde unter  $\text{N}_2$  auf etwa  $35^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wurde die Aufschlämmung filtriert, und der Kuchen wurde mit etwa 800 ml Wasser 3 Mal gewaschen. Der Kuchen wurde dann bei  $125^\circ\text{C}$  unter einem Vakuum getrocknet. Dies ergab einen Katalysator, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen auf Kohlenstoff nach einer Erwärmung bei  $690^\circ\text{C}$  in 20 %  $\text{H}_2$  und 80 % Ar während 1 – 6 h enthielt.

**[0203]** Dieser Katalysator wurde mittels Elektronenmikroskopie analysiert, wie in Beispiel 19 ausführlicher beschrieben. Ein durch TEM erhaltenes Bild des Kohlenstoffträgers zeigte, dass die legierten Metallteilchen in hohem Maße dispergiert waren und über den Kohlenstoffträger gleichmäßig verteilt waren (die weißen Punkte repräsentieren die Metallteilchen, und die Variationen bezüglich der Hintergrundintensität sollen die Veränderung der lokalen Dichte des porösen Kohlenstoffs wiedergeben). Die mittlere Größe der Teilchen betrug etwa 3,5 nm, und der mittlere Abstand zwischen den Teilchen betrug etwa 20 nm. Hochenergie-Auflösungs-Röntgenstrahlenspektren von einem einzelnen Metallteilchen des Katalysators zeigten, dass sowohl Platin- als auch Eisen-Peaks vorlagen (die Kupfer-Peaks stammten von der Streuung der Kupfergitter). Die quantitative Analyse der Hochenergie-Auflösungs-Röntgenstrahlenspektren von verschiedenen einzelnen Metallteilchen zeigte, dass die Zusammensetzung der Teilchen innerhalb der Versuchsfehlergrenze sich nicht mit der Größe oder dem Ort der Metallteilchen auf der Katalysatoroberfläche veränderte.

#### 2. Katalysator, bei welchem Platin weniger mit Eisen legiert war

**[0204]** Um den Pt/Fe/C-Katalysator herzustellen, bei welchem das Platin weniger mit Eisen legiert war (d. h. bei diesem Katalysator war weniger Platin mit Eisen legiert als bei dem in diesem Beispiel beschriebenen ersten Katalysator), wurden das Platin und Eisen nacheinander auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abgechieden. Etwa 5 Gramm Aktivkohle wurden in etwa 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Der pH-Wert wurde mit 1N HCl auf etwa 5,0 eingestellt. Als Nächstes wurden 0,25 Gramm  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in etwa 75 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise der Kohlenstoffaufschlämmung über einen Zeitraum von etwa 60 Minuten zugegeben. Nachdem die gesamte Lösung zugegeben war, wurde die Aufschlämmung etwa 2 Stunden lang umgerührt. Der pH-Wert wurde mit verdünnter NaOH-Lösung auf 9,5 eingestellt, und die Aufschlämmung wurde für ein paar weitere Stunden umgerührt.

**[0205]** Anschließend wurde die Aufschlämmung filtriert und mit einer reichlichen Menge an Wasser gewaschen. Der Nasskuchen wurde bei  $125^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet, wodurch 1 Gew.-% Eisen auf Kohlenstoff erhalten wurden. Im Anschluss an das Trocknen wurden diese 1 Gew.-% Eisen auf Kohlenstoff mit einer Atmosphäre, die 20 %  $\text{H}_2$  und 80 % Ar enthielt, bei  $635^\circ\text{C}$  1 – 6 h lang reduziert. Etwa 2,5 Gramm dieser 1 Gew.-% Eisen auf Kohlenstoff wurden in 250 ml Wasser aufgeschlämmt. Als Nächstes wurden etwa 0,36 Gramm  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Hydrat in 65 ml Wasser gelöst, die wiederum tropfenweise der Aufschlämmung über einen Zeitraum von etwa 60 Minuten zugegeben wurden. Nachdem die gesamte Lösung zugegeben war, wurde die Aufschlämmung 2 Stunden lang umgerührt. Die Aufschlämmung wurde danach filtriert und mit einer reichlichen Menge an Wasser gewaschen. Der Kuchen wurde dann in 450 ml Wasser erneut aufgeschlämmt. Nach dem Einstellen des pH-Wertes der Aufschlämmung mit der verdünnten NaOH-Lösung auf 9,5 wurde die Aufschlämmung 45 min lang gerührt. Als Nächstes wurde die Aufschlämmung filtriert und einmal mit 450 ml Wasser gewaschen. Der Nasskuchen wurde bei  $125^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet. Dadurch wurde ein Katalysator hergestellt, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Eisen auf Kohlenstoff enthielt, nach einer Reduktion durch Er-

wärmen auf eine Temperatur von 660°C in einer Atmosphäre, die 20 % H<sub>2</sub> und 80 % Ar enthielt, während 1 – 6 h.

### 3. Vergleich der zwei Katalysatoren

**[0206]** Diese zwei Katalysatoren wurden verglichen, während die PMIDA-Oxidationsreaktion katalysiert wurde. Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 5. Die Tabelle 13 zeigt die Resultate. Der erste in diesem Beispiel beschriebene Katalysator (d. h. der eine größere Menge an mit Eisen legiertem Platin umfassende Katalysator) wies eine größere Stabilität bezüglich der CH<sub>2</sub>O & HCO<sub>2</sub>H-Aktivitäten auf; der zweite in diesem Beispiel beschriebene Katalysator (d. h. der eine geringere Menge an mit Eisen legiertem Platin umfassende Katalysator) wurde rasch deaktiviert. Ferner behielt der erste Katalysator nahezu die Hälfte seines Eisengehalts über 25 Zyklen bei, während der zweite Katalysator den größten Teil seines Eisens in dem ersten Zyklus verlor.

Tabelle 13

Vergleich von Katalysator mit Pt/Fe-Legierung mit Katalysator mit weniger Pt/Fe-Legierung

Leg. Pt & Fe	Zykl. 1	Zykl. 2	Zykl. 3	Zykl. 4	Zykl. 5	Zykl. 6	Zykl. 7	Zykl. 8	Zykl. 9	Zykl. 10	Zykl. 11	Zykl. 12	Zykl. 13
CH <sub>2</sub> O (mg/g geb. Glyph.)	10,49		9,23		6,04		4,92		4,44		5,08		5,24
HCO <sub>2</sub> H(mg/g geb. Glyph.)	19,91		29,64		27,84		25,62		27,99		29,73		28,95
NMG (mg/g geb. Glyph.)	0,22		0,44		0,28		0		0		0		0
Pt in Lösung (µg/g geb. Glyph.)	5,08		4,87		3,6		3,06						
% Fe-Verlust	44		1,9		1,2		0,8						
Weniger legiertes Pt & Fe	Zykl. 1	Zykl. 2	Zykl. 3	Zykl. 4	Zykl. 5	Zykl. 6	Zykl. 7	Zykl. 8	Zykl. 9	Zykl. 10	Zykl. 11	Zykl. 12	Zykl. 13
CH <sub>2</sub> O (mg/g geb. Glyph.)	10,16	10,7	12,24	13,56	14,68								
HCO <sub>2</sub> H (mg/g geb. Glyph.)	27,23	37,72	45,01	54,57	61,14								
NMG (mg/g geb. Glyph.)	0	0,98	1,23	1,77	2								
Pt in Lösung (µg/g geb. Glyph.)	3,83	3,36	3,54	3,44	3,32								
% Fe-Verlust	86	3,2	1,4	1,8	1,4								

Anmerkung: Zykl. = Zyklus

**[0207]** Beispiel 18. Herstellung eines Pt/Fe/Sn-auf-Kohlenstoff-Katalysators Ungefähr 10 Gramm Aktivkohle wurden in etwa 90 ml Wasser aufgeschlämmt. Als Nächstes wurden etwa 0,2 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 250 ml 0,025 M

HCl gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise der Kohlenstoffaufschlämmung zugegeben. Nachdem die ganze Lösung zugegeben war, wurde die Aufschlämmung 3 Stunden lang umgerührt. Der pH-Wert wurde danach mit einer verdünnten NaOH-Lösung (d. h. einer 1,0- bis 2,5-Mol-Lösung von NaOH) langsam auf 9,0 eingestellt und die Aufschlämmung wurde für ein paar weitere Stunden umgerührt. Als Nächstes wurde die Aufschlämmung filtriert und mit einer reichlichen Menge an Wasser gewaschen, bis das Filtrat ein konstantes Leitvermögen erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet. Dadurch wurden 0,9 Gew.-% Zinn auf Kohlenstoff erzeugt. Etwa 6 Gramm dieser 0,9 Gew.-% Zinn auf Kohlenstoff wurden in etwa 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Danach wurden etwa 0,23 Gramm  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und 0,85 Gramm  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gemeinsam in etwa 150 ml Wasser gelöst und tropfenweise der Aufschlämmung zugegeben. Nachdem die gesamte Lösung zugegeben war, wurde die Aufschlämmung 4 Stunden lang umgerührt und danach filtriert, um überschüssiges Eisen (~ 80 Gew.-%) zu entfernen. Der Nasskuchen wurde erneut in 480 ml Wasser aufgeschlämmt. Nachdem der pH-Wert der Aufschlämmung mit der verdünnten Na-OH-Lösung auf 9 – 10 eingestellt wurde, wurde die Aufschlämmung für ein paar weitere Stunden umgerührt. Als Nächstes wurde die Aufschlämmung filtriert und mit einer reichlichen Menge Wasser gewaschen, bis das Filtrat ein konstantes Leitvermögen erreichte. Der Nasskuchen wurde bei 125°C unter Vakuum getrocknet. Dies lieferte einen Katalysator, welcher 4,9 Gew.-% Pt, 0,9 Gew.-% Zinn und 0,1 Gew.-% Eisen auf Kohlenstoff nach einer Hochtemperatur-Reduktion durch Erwärmen bei 700 – 750°C in 20 %  $\text{H}_2$  und 80 % Ar während 1 – 6 h enthielt.

#### Beispiel 19. Elektronenmikroskopie-Charakterisierung von Katalysatoren

**[0208]** Elektronenmikroskopie-Techniken wurden zur Analyse der Größe, der Raumverteilung und der Zusammensetzung der Metallteilchen der in Beispiel 17 hergestellten Katalysatoren angewandt. Vor der Analyse des Katalysators wurde der Katalysator zuerst in ein EM-Bett-812-Harz eingebettet (Electron Microscopy Sciences, Fort Washington, PA). Das Harz wurde danach bei etwa 60°C für etwa 24 h polymerisiert. Der resultierende gehärtete Block wurde durch Ultramikrotomie in Scheiben mit einer Dicke von etwa 50 nm längs geschnitten. Diese Scheiben wurden dann auf 200-Mesh-Kupfergitter zur elektronenmikroskopischen Begutachtung übertragen.

**[0209]** Hochauflösungs-Analyse-Elektronenmikroskopie-Experimente wurden in einem speziell dafür vorgesehenen Raster-Elektronentransmissionsmikroskop von Vacuum Generators (Modell Nr. VG HB501, Vacuum Generators, East Brinstead, Sussex, England) mit einer Bildauflösung von weniger als 0,3 nm durchgeführt. Das Mikroskop wurde bei 100 kV betrieben. Das Vakuum in dem Probenkammerbereich lag bei unterhalb etwa  $10^{-6}$  Pa. Ein digitales Bilderfassungssystem (ES Vision Data Acquisition System, EmiSpec Sys., Inc., Tempe, AZ) wurde für den Erhalt von Hochauflösungs-Elektronenmikroskop-Bildern eingesetzt. Ein fensterloses Energie-Dispersions-Röntgenstrahlspektrometer (Link LZ-5 EDS Windowless Detector, Modell E5863, High Wycombe, Bucks, England) wurde eingesetzt, um Hochenergie-Auflösungs-Röntgenstrahlspektren von einzelnen Metallteilchen zu erhalten. Aufgrund seiner Sensibilität für hohe Ordnungszahlen wurde die Steilwinkel-Ring-Dunkelfeld-(HAADF = high-angle annular dark-field-)Mikroskopie angewandt, um die Metallteilchen zu beobachten. Es wurde eine Elektronensondengröße von weniger als etwa 0,5 nm verwendet, um die HAADF-Bilder zu erhalten, und es wurde eine Sondengröße von weniger als etwa 1 nm verwendet, um Hochenergie-Auflösungs-Röntgenstrahlspektren zu erhalten.

#### Beispiel 20. Wirkung eines ergänzenden Promoters

**[0210]** Dieses Beispiel zeigt die Verwendung und Vorteile des Mischens eines ergänzenden Promoters mit einem edelmetallhaltigen Oxidationskatalysator mit Kohlenstoff als Träger.

A. Vergleich der Auswirkungen auf eine PMIDA-Oxidationsreaktion, die durch Mischen eines edelmetallhaltigen Katalysators mit Kohlenstoff als Träger mit verschiedenen Mengen und Quellen von Bismut herbeigeführt werden

**[0211]** Mehrere Einzel-Batch-PMIDA-Oxidationsreaktionen wurden durchgeführt. In jeder Reaktion wurden eine unterschiedliche Quelle und eine unterschiedliche Menge an Bismut dem Reaktionsmedium zugesetzt. Die Quelle von Bismut war entweder  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Die Menge des verwendeten Bismuts entsprach einem Bismut-zu-PMIDA-Massenverhältnis von 1 : 10.000; 1 : 2.000; oder 1 : 1.000. Eine Kontrolle wurde ebenfalls durchgeführt, in welcher kein Bismut zugegeben wurde.

**[0212]** Jede PMIDA-Oxidationsreaktion wurde in Gegenwart eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt, durchgeführt (dieser Katalysator wurde unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens wie des in Beispiel 17 beschriebenen hergestellt). Die Reaktion wurde in einem rostfreiem 1000-ml-Stahl-

reaktor (Autoclave Engineers, Pittsburgh, PA) unter Verwendung von 2,5 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 60,5 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, eines Drucks von 110 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 392 ml/min, und danach 125 ml/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war.

**[0213]** Die Tabelle 14 zeigt die Resultate. In allen Durchläufen, wo eine Bismutverbindung zugesetzt wurde, waren die Formaldehyd-, Ameisensäure- und NMG-Anteile weniger als die bei der Kontrolle festgestellten.

Tabelle 14

Direkte Zugabe verschiedener Quellen und Mengen von Bismut

Menge & Quelle von zugegebenem Bi	Glyph. (%)**	PMIDA (%)**	CH <sub>2</sub> O (mg/g)***	HCO <sub>2</sub> H (mg/g)***	AMPA/MAMPA (mg/g)***	NMG (mg/g)***	Laufzeit (min)
0 (Kontrolle)	8,2	ND	4,0	22,5	9,4	2,0	39,3
0,0074 g (BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (100 ppm*)	8,1	ND	2,6	3,8	10,9	ND	54,1
0,037 g (BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (500 ppm)	7,8	ND	1,8	1,4	14,5	ND	58,2
0,074 g (BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1000 ppm)	7,7	ND	2,0	1,3	16,4	ND	60,2
0,0141 g (BiNO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O (100 ppm)	8,1	ND	2,4	3,0	11,2	ND	53,2
0,070 g Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O (500 ppm)	7,7	ND	1,9	1,4	14,4	ND	58,5
0,141 g Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O (1000 ppm)	7,6	ND	2,0	1,2	16,2	ND	59,2
0,0067 g Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 ppm)	8,1	ND	2,5	3,5	13,9	ND	48
0,034 g Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (500 ppm)	7,6	ND	2,0	1,4	15,1	ND	58,7
0,067 g Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1000 ppm)	7,6	ND	2,0	1,2	17,3	ND	60,6

ppm bedeutet ein Verhältnis von Bi zu PMIDA von gleich 1 : 1.000.000

\*\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) × 100

\*\*\* mg ÷ Gramm gebildetes Glyphosat

"ND" bedeutet nichts detektiert

## B. Auswirkung der Bismutzugabe auf die mit dem Katalysator kontaktierten nachfolgenden PMIDA-Oxidationschargen

**[0214]** Vier Experimente mit 6 Durchgängen wurden durchgeführt (d. h. während jedes der 4 Experimente wurden 6 Batchreaktionen der Reihe nach durchgeführt), um die Wirkung von (1) der anfänglichen Bismut-Zugabe in den auf die anfängliche Bismut-Zugabe folgenden Reaktionsdurchgängen und (2) der Zugabe von zusätzlichem Bismut in einem oder mehreren der nachfolgenden Reaktionsdurchgänge zu ermitteln.

**[0215]** Alle 4 Experimente wurden unter Verwendung eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt (dieser Katalysator wurde unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens wie in Beispiel 17 beschrieben hergestellt) durchgeführt. Während jedes der Experimente mit 6 Durchgängen wurde der gleiche Katalysator in jedem der 6 Durchgänge eingesetzt (d. h. nach dem Ende eines Durchgangs wurde die Reaktionsproduktlösung von dem Katalysator abgetrennt und entfernt, und es wurde eine neue Charge von PMIDA danach mit dem Katalysator kombiniert für den Beginn eines neuen Durchgangs). Die Reaktion wurde in einem rostfreien 1000-ml-Stahlreaktor (Autoclave Engineers) unter Verwendung von 2,5 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 60,5 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, eines Drucks von 110 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 392 ml/min, und danach 125 ml/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war.

**[0216]** In dem Kontrollexperiment wurde kein Bismut in die Reaktionszone während einem der 6 Durchgänge eingeführt. In den drei anderen Experimenten wurden 0,034 Gramm Bismut(III)-oxid (d. h.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) in das Reaktionsmedium zu Beginn des ersten Reaktionsdurchgangs eingeführt. In einem dieser Experimente wurde das Bismutoxid nur in die Reaktionszone zu Beginn des ersten Reaktionsdurchgangs eingeführt. In einem anderen Experiment wurden 0,034 g Bismut(III)-oxid in das Reaktionsmedium zu Beginn des ersten und vierten Reaktionslaufs eingeführt. Im letzten Experiment wurden 0,034 g Bismut(III)-oxid in das Reaktionsmedium zu Beginn aller 6 Reaktionsläufe eingeführt.

**[0217]** Die Tabellen 15, 16, 17 und 18 zeigen die Resultate. Die einmalige Zugabe des Bismutoxid (die Daten sind in Tabelle 16 aufgeführt) tendierte dazu, die gleichen vorteilhaften Wirkungen zu ergeben wie die Zugabe des Bismutoxid in allen drei Durchläufen (die Daten sind in Tabelle 17 aufgeführt) oder gar in jedem Durchlauf (die Daten sind in Tabelle 18 aufgeführt).

Tabelle 15

Kontrollexperiment: PMIDA-Oxidationsreaktion in 6 Durchläufen ohne die Zugabe von Bismut

Probe (wenn nichts anderes angegeben ist, nachdem in etwa das gesamte PMIDA verbraucht wurde)	Durchlauf 1	Durchlauf 2	Durchlauf 3	Durchlauf 4	Durchlauf 5	Durchlauf 6
Glyphosat (%)*	8,2	8,4	8,4	8,5	8,5	8,4
PMIDA (%)*	ND	0,006	0,008	ND	ND	ND
CH <sub>2</sub> O (mg/g)**	3,1	2,4	2,0	2,6	3,2	3,8
HCO <sub>2</sub> H (mg/g)**	16	23	22	25	30	40
AMPA/MAMPA (mg/g)**	7,5	6,9	6,3	5,5	5,8	5,9
NMG (mg/g)**	0,5	1,7	1,4	1,6	2,8	4,9
Zeit (min)	48,5	43,5	54,5	52,8	54,1	51,7

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

\*\* mg ÷ Gramm gebildetes Glyphosat

"ND" bedeutet nichts detektiert

Tabelle 16

PMIDA-Oxidationsreaktion in 6 Durchläufen unter Zugabe von Bismut zu Beginn des ersten Durchlaufs

Probe (wenn nichts anderes angegeben ist, nachdem in etwa das gesamte PMIDA verbraucht wurde)	Durchlauf 1	Durchlauf 2	Durchlauf 3	Durchlauf 4	Durchlauf 5	Durchlauf 6
Glyphosat (%)*	7,8	8,6	8,5	8,6	8,6	7,7
PMIDA (%)*	ND	ND	ND	ND	ND	0,005
CH <sub>2</sub> O (mg/g)**	2,4	2,7	2,1	2,6	3,1	3,9
HCO <sub>2</sub> H (mg/g)**	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ	DBNQ
AMPA/MAMPA (mg/g)**	15	11	10	9,9	8,6	10
NMG (mg/g)**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zeit (min)	60,1	62,4	64,1	62,6	66,9	62

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

\*\* mg ÷ Gramm gebildetes Glyphosat

"ND" bedeutet nichts detektiert

"DBNQ" bedeutet detektiert, aber nicht quantifiziert



Tabelle 17

PMIDA-Oxidationsreaktion in 6 Durchläufen unter Zugabe von Bismut zu Beginn des ersten und vierten Durchlaufs

Probe (wenn nichts anderes angegeben ist, nachdem in etwa das gesamte PMIDA verbraucht wurde)	Durchlauf 1	Durchlauf 2	Durchlauf 3	Durchlauf 4	Durchlauf 5	Durchlauf 6
Glyphosat (%)*	7,8	8,4	8,5	8,5	8,5	8,6
PMIDA (%)*	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CH <sub>2</sub> O (mg/g)**	2,3	2,6	2,6	3,2	3,6	3,5
HCO <sub>2</sub> H (mg/g)**	3,4	3,1	3,2	2,9	3,3	3,5
AMPA/MAMPA (mg/g)**	14	11	10	11	9,3	8,9
NMG (mg/g)**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zeit (min)	57,4	63,2	64,3	64,9	66	64,5

\*  $(\text{Masse} \div \text{Gesamtreaktionsmasse}) \times 100 \%$

\*\* mg ÷ Gramm gebildetes Glyphosat

"ND" bedeutet nichts detektiert

Tabelle 18

PMIDA-Oxidationsreaktion in 6 Durchläufen unter Zugabe von Bismut zu Beginn jedes Durchlaufs

Probe (wenn nichts anderes angegeben ist, nachdem in etwa das gesamte PMIDA verbraucht wurde)	Durchlauf 1	Durchlauf 2	Durchlauf 3	Durchlauf 4	Durchlauf 5	Durchlauf 6
Glyphosat (%)*	7,8	8,5	8,2	8,3	8,3	8,3
PMIDA (%)*	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CH <sub>2</sub> O (mg/g)**	2,4	2,8	3,2	2,9	3,4	4,0
HCO <sub>2</sub> H (mg/g)**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMPA/MAMPA (mg/g)**	14	12	11	12	10	9,7
NMG (mg/g)**	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zeit (min)	56,4	62,4	64,8	62,8	66	66,1

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

\*\* mg ÷ Gramm gebildetes Glyphosat

"ND" bedeutet nichts detektiert

C. Wirkung einer einmaligen Bismut-Zugabe über die 20 PMIDA-Oxidationsdurchgänge unter Verwendung eines Platin/Eisen/Kohlenstoff-Katalysators

**[0218]** Zwei Experimente mit 20 Durchläufen wurden durchgeführt, um die Wirkung einer einmaligen Bismut-Zugabe bei 20 PMIDA-Oxidationsdurchgängen zu ermitteln.

**[0219]** Beide Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt (dieser Katalysator wurde unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens wie in Beispiel 17 beschrieben hergestellt). Während jedes der Experimente wurde der gleiche Katalysator in jedem der 20 Durchgänge eingesetzt. Die Reaktion wurde in einem rostfreien 1000-ml-Stahlreaktor (Autoclave Engineers) unter Verwendung von 2,5 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 60,5 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, eines Drucks von 110 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 392 ml/min, und danach 125 ml/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. In dem Kontrollexperiment wurde kein Bismut in die Reaktionszone während einem der 20 Durchgänge eingeführt. In dem anderen Experiment wurden 0,034 g Bismut(III)-oxid in das Reaktionsmedium zu Beginn des ersten Reaktionslaufs eingeführt.

**[0220]** Die [Fig. 3](#) vergleicht die resultierenden Konzentrationsprofile von Ameisensäure. Die einmalige Einführung von Bismut in die Reaktionszone verringerte die Ameisensäure-Konzentration über alle 20 Durchläufe.

D. Wirkung einer einmaligen Bismut-Zugabe über die 30 PMIDA-Oxidationsdurchgänge unter Verwendung eines Platin/Zinn/Kohlenstoff-Katalysators

**[0221]** Zwei Experimente mit 30 Durchläufen wurden durchgeführt, um die Wirkung einer einmaligen Bismut-Zugabe auf 30 PMIDA-Oxidationsreaktionsdurchgänge zu ermitteln.

**[0222]** Beide Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthielt (dieser Katalysator wurde unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens wie in Beispiel 18 beschrieben hergestellt). Während jedes der Experimente wurde der gleiche Katalysator in jedem der 30 Durchgänge eingesetzt. Jeder Durchlauf wurde in einem rostfreien 300-ml-Reaktor (hergestellt aus Legierungsmetall, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 1,35 g Katalysator (0,75 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 21,8 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 90 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 26 Minuten war 141 ml/min, und danach 45 ml/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. In dem Kontrollexperiment wurde kein Bismut in die Reaktionszone während eines der 30 Durchgänge eingeführt. In dem anderen Experiment wurden 0,012 Gramm Bismut(III)-oxid in das Reaktionsmedium zu Beginn des ersten Reaktionsdurchgangs eingeführt.

**[0223]** Die [Fig. 3](#) vergleicht die resultierenden Konzentrationsprofile von Ameisensäure, [Fig. 5](#) vergleicht die resultierenden Konzentrationsprofile von Formaldehyd und [Fig. 6](#) vergleicht die resultierenden Konzentrationsprofile von NMG. Selbst nach 30 Durchläufen verringerte die einmalige Einführung von Bismut in die Reaktionszone die Ameisensäure-Konzentration um 98 %, die Formaldehyd-Konzentration um 50 % und die NMG-Konzentration um 90 %.

#### E. Wirkung der Zugabe von Bismut zu einem Pt/Fe/C-Katalysator, der zuvor in PMIDA-Oxidationsreaktionen von 132 Chargen eingesetzt wurde

**[0224]** Ein Experiment mit 14 Durchläufen wurde durchgeführt, um die Wirkung des Vermischens von Bismut mit einem gebrauchten Pt/Fe/C-Katalysator zu ermitteln. Vor diesem Experiment wurde der Katalysator verwendet, um PMIDA-Oxidationsreaktionen von 129 Chargen zu katalysieren. Der frische Katalysator (d. h. der Katalysator, bevor er in den vorausgehenden 129 PMIDA-Oxidationsdurchläufen verwendet wurde) wurde unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens wie in Beispiel 17 beschrieben hergestellt und enthielt 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen.

**[0225]** Die 14 PMIDA-Oxidationsreaktionsdurchläufe wurden in einem rostfreien 300-ml-Reaktor (hergestellt aus Legierungsmetall, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 0,9 g gebrauchtem Katalysator (0,5 Gew.-%), 21,8 g PMIDA (12,1 Gew.-%), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 90 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 26 Minuten war 141 ml/min, und danach 45 ml/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. Zu Beginn des 4. Durchlaufs wurden 0,012 Gramm Bismut(III)-oxid in die Reaktionszone eingeführt.

**[0226]** Die [Fig. 7](#) zeigt die Wirkungen, welche die Bismut-Zugabe im 4. Durchlauf auf die Bildung von Ameisensäure-, Formaldehyd- und NMG-Nebenprodukt hatte.

#### F. Wirkung der Zugabe von Bismut zu einem Pt/Sn/C-Katalysator, der zuvor in PMIDA-Oxidationsreaktionen von 30 Chargen eingesetzt wurde

**[0227]** Ein Experiment von 11 Durchläufen wurde durchgeführt, um die Wirkung des Vermischens von Bismut mit einem gebrauchten Pt/Sn/C-Katalysator zu ermitteln. Der Katalysator war vor diesem Experiment verwendet worden, um PMIDA-Oxidationsreaktionen von 30 Chargen zu katalysieren. Der frische Katalysator (d. h. der Katalysator, bevor er in den vorausgehenden 30 PMIDA-Oxidationsdurchläufen verwendet wurde) wurde unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens wie in Beispiel 18 beschrieben hergestellt und enthielt 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn.

**[0228]** Die 11 PMIDA-Oxidationsreaktionsdurchläufe wurden in einem rostfreien 300-ml-Reaktor (hergestellt aus Legierungsmetall, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 1,35 g gebrauchtem Katalysator (0,75 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 21,8 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 90 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 26 Minuten war 141 ml/min, und danach 45 ml/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. Zu Beginn des 4. Durchlaufs wurden 0,012 Gramm Bismut(III)-oxid in die Reaktionszone eingeführt.

**[0229]** Die [Fig. 8](#) zeigt die Wirkungen, welche die Bismut-Zugabe im 4. Durchlauf auf die Bildung von Amei-

sensäure-, Formaldehyd- und NMG-Nebenprodukt hatte.

G. Auswirkung der Bismut-Zugabe auf mit dem Katalysator kontaktierte, über 100 nachfolgende PMIDA-Oxidationschargen

**[0230]** Zwei Experimente mit 125 Durchgängen wurden durchgeführt, um die Wirkung der Bismut-Zugabe auf über 100 nachfolgende Reaktionsdurchgänge unter Verwendung desselben Katalysators zu ermitteln.

**[0231]** Beide Experimente wurden unter Verwendung eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 1 Gew.-% Zinn enthielt (dieser Katalysator wurde unter Anwendung eines ähnlichen Verfahrens wie in Beispiel 18 beschrieben hergestellt) durchgeführt. Während jedes der Experimente wurde der gleiche Katalysator in allen Durchläufen eingesetzt. Die Reaktion wurde in einem Rührtankreaktor unter Verwendung von 0,75 % Katalysator (bezogen auf das Gewicht der Gesamtreaktionsmasse), 12,1 % PMIDA (bezogen auf das Gewicht der Gesamtreaktionsmasse), eines Drucks von 128 psig und einer Temperatur von 100°C durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für den ersten Teil jeder Chargenreaktion (die genaue Zeitdauer variierte mit jeder Charge von 14,9 bis 20,3 Minuten, wobei Zeiten von näher an 14,9 Minuten für die früheren Chargen und Zeiten näher an 20,3 Minuten für die späteren Chargen verwendet wurden) betrug 1,3 mg/min pro Gramm Gesamtreaktionsmasse, und danach 0,35 mg/min pro Gramm Gesamtreaktionsmasse, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. Ein Teil des Reaktionsprodukts von jeder Charge wurde abgedampft und in den Reaktor als Quelle von Formaldehyd und Ameisensäure rückgeführt, um als Opferungs-Reduktionsmittel in der nächsten Chargenreaktion zu fungieren. Die Mengen des in den Reaktor zurückgeführten Formaldehyds und der Ameisensäure reichte von 100 bis 330 ppm, bzw. von 0 ppm bis 2300 ppm (0 bis 200 ppm Ameisensäure nach 25 Chargen im Anschluss an die Zugabe von Bismut(III)-oxid).

**[0232]** In dem Kontrollexperiment wurde kein Bismut in die Reaktionszone während eines der 125 Durchläufe eingeführt. In dem anderen Experiment wurde der Katalysator zuerst zur Katalysierung von 17 Chargen PMIDA verwendet. Nach der Katalyse der 17. Charge wurde der Katalysator im Wesentlichen von dem Reaktionsprodukt abgetrennt, und die resultierende Katalysatormischung wurde zu einem Katalysator-Speichertank überführt, wo 9,0 mg Bismut(III)-oxid pro Gramm Katalysator in die Katalysatormischung eingeführt wurden. Der Katalysator wurde danach zur Katalysierung der Oxidation von 107 nachfolgenden Chargen PMIDA verwendet.

**[0233]** Die [Fig. 9](#) vergleicht die resultierenden Konzentrationsprofile von Ameisensäure, die [Fig. 10](#) vergleicht die resultierenden Konzentrationsprofile von Formaldehyd und die [Fig. 11](#) vergleicht die resultierenden Konzentrationsprofile von NMG. Selbst nach 107 Durchläufen verringerte die einmalige Einführung von Bismut in eine Mischung mit dem Katalysator die Ameisensäure-Konzentration und die NMG-Konzentration um etwa 90 %.

Beispiel 21. Bewertung von Cadmium, Nickel, Kupfer, Molybdän, Arsen und Mangan als ergänzende Promoter

**[0234]** Vierzehn Oxidationsexperimente mit einem einzigen Durchlauf wurden durchgeführt, um die Wirkung der einmaligen Zugaben von Cadmiumoxid-, Nickeloxid, Kupfercarbonat-, Molybdänoxid-, Arsenoxid- und Manganoxidsalzen zu einer PMIDA-Oxidationsreaktion zu ermitteln.

**[0235]** Die Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt. Jedes Experiment wurde in einem 1-L-Reaktor (hergestellt aus nichtrostendem Stahl, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 2,5 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 60,5 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, eines Drucks von 110 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 392 cm<sup>3</sup>/min, und danach 125 cm<sup>3</sup>/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. In dem Kontrollexperiment wurde kein Metall eingeführt. In den anderen Experimenten wurde Metall dem Reaktionsmedium wie folgt zugegeben: Experiment 1 – 0,034 g (60 ppm) Cadmiumoxid (CdO) wurde zugegeben; Experiment 2 – 0,069 g (120 ppm) Cadmiumoxid (CdO) wurde zugegeben; Experiment 3 – 0,038 g (60 ppm) Nickeloxid (NiO) wurde zugegeben; Experiment 4 – 0,076 g (120 ppm) Nickeloxid (NiO) wurde zugegeben; Experiment 5 – 0,052 g (60 ppm) Kupfer(II)-carbonat (CuCO<sub>2</sub>·(OH)<sub>2</sub>) wurde zugegeben; Experiment 6 – 0,104 g (120 ppm) Kupfer(II)-carbonat (CuCO<sub>2</sub>·(OH)<sub>2</sub>) wurde zugegeben; Experiment 7 – 0,052 g (60 ppm) Molybdän(IV)-oxid (MoO<sub>2</sub>) wurde zugegeben; Experiment 8 – 0,104 g (120 ppm) Molybdän(IV)-oxid (MoO<sub>2</sub>) wurde zugegeben; Experiment 9 – 0,040 g (60 ppm) Arsen(III)-oxid (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde zugegeben; Experiment 10 – 0,080 g (120 ppm) Arsen(III)-oxid (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde zugegeben; Experiment 11 – 0,043 g (60 ppm) Mangan(III)-oxid wurde zugege-

ben; Experiment 12 – 0,086 g (120 ppm) Mangan(III)-oxid wurde zugegeben; Experiment 13 – 0,046 g (60 ppm) Arsen(V)-oxid-hydrat ( $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) wurde zugegeben; und Experiment 14 – 0,092 g (120 ppm) Arsen(V)-oxid-hydrat ( $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) wurde zugegeben.

[0236] Die Resultate für die Experimente sowie das Kontrollexperiment sind in Tabelle 19 veranschaulicht.

Tabelle 19

Exp. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Zugegebenes Metall	CdO (60 ppm)	CdO (120 ppm)	NiO (60 ppm)	NiO (120 ppm)	$\text{CuCO}_2 \cdot (\text{OH})_2$ (60 ppm)	$\text{CuCO}_2 \cdot (\text{OH})_2$ (120 ppm)	$\text{MoO}_2$ (60 ppm)	$\text{MoO}_2$ (120 ppm)
Laufzeit (min)	42,4	57	55,4	55,1	64,3	67,2	62,9	54,4
Glyphosat (%)*	8,122	8,175	8,066	8,116	8,092	8,017	8,147	8,077
PMIDA (%)*	0,010	0,006	ND	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003
$\text{CH}_2\text{O}$ (%)*	0,063	0,068	0,043	0,043	0,105	0,087	0,057	0,076
$\text{HCO}_2\text{H}$ (%)*	0,271	0,203	0,245	0,246	0,183	0,158	0,325	0,444
AMPA/MAMPA (%)*	0,056	0,081	0,046	0,046	0,070	0,148	0,051	0,054
NMG (%)*	0,025	0,014	0,018	0,019	0,024	0,004	0,016	0,020

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

"ND" bedeutet nichts detektiert

Tabelle 19 (Fortsetzung)

Exp. Nr.	9	10	11	12	13	14	Kontrolle
Zugegebenes Metall	$\text{As}_2\text{O}_3$ (60 ppm)	$\text{As}_2\text{O}_3$ (120 ppm)	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ (60 ppm)	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ (120 ppm)	$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (60 ppm)	$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (120 ppm)	
Laufzeit (min)	73,5	60,5	56,9	57	56,6	65,1	63
Glyphosat (%)*	7,889	7,878	7,668	7,644	8,274	8,409	8,198
PMIDA (%)*	0,101	0,396	0,002	ND	0,003	0,000	0,003
$\text{CH}_2\text{O}$ (%)*	0,562	0,851	0,076	0,104	0,045	0,048	0,041
$\text{HCO}_2\text{H}$ (%)*	0,365	0,541	0,256	0,299	0,239	0,208	0,271
AMPA/MAMPA (%)*	0,085	0,066	0,113	0,094	0,057	0,060	0,055
NMG (%)*	0,330	0,348	0,018	0,039	0,013	0,008	0,015

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

"ND" bedeutet nichts detektiert

## Beispiel 22. Bewertung von Silber, Cer und Kobalt als ergänzende Promoter

**[0237]** Neun Oxidationsexperimente mit einem einzigen Durchlauf wurden durchgeführt, um die Wirkungen der einmaligen Zugaben von Tellur-, Silberoxid-, Ceroxid-, Kobaltoxid- und Bismutoxidsalzen zu einer PMIDA-Oxidationsreaktion zu ermitteln.

**[0238]** Die Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt. Jedes Experiment wurde in einem 300-ml-Reaktor (hergestellt aus Legierungsmetall, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 0,9 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 21,8 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 90 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 141 cm<sup>3</sup>/min, und danach 45 cm<sup>3</sup>/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. In dem Kontrollexperiment wurde kein Metall eingeführt. In den anderen Experimenten wurde Metall dem Reaktionsmedium wie folgt zugegeben:

Experiment 1 – 0,013 g (60 ppm) Silberoxid (AgO) wurde zugegeben; Experiment 2 – 0,013 g (60 ppm) Ceroxid (CeO<sub>2</sub>) wurde zugegeben; Experiment 3 – 0,027 g (120 ppm) Ceroxid (CeO<sub>2</sub>) wurde zugegeben; Experiment 4 – 0,015 g (60 ppm) Kobaltoxid (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) wurde zugegeben; Experiment 5 – 0,030 g (120 ppm) Kobaltoxid (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) wurde zugegeben; Experiment 6 – 60 ppm Tellur wurde zugegeben; Experiment 7 – 120 ppm Tellur wurde zugegeben; Experiment 8 – 0,0616 g (60 ppm) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> wurde zugegeben; und Experiment 9 – 0,1232 g (120 ppm) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> wurde zugegeben.

**[0239]** Die Resultate (mit Ausnahme von Experiment 1, welches ineffektiv war) sind in Tabelle 20 veranschaulicht.

Tabelle 20

Exp. Nr.	2	3	4	5	6	7	8	9	Kontrolle
Zugegebenes Metall	CeO <sub>2</sub> (60 ppm)	CeO <sub>2</sub> (120 ppm)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (60 ppm)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (120 ppm)	Te (60 ppm)	Te (120 ppm)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (60 ppm)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (120 ppm)	
Laufzeit (min)	45,7	44	43,7	44,6	29,4	29,5	47,8	44,6	44,5
Glyphosat (%)*	6,529	8,030	8,042	8,055	7,765	7,738	7,926	7,906	8,070
PMIDA (%)*	0,055	0,232	0,134	0,207	0,012	0,009	0,090	0,120	0,127
CH <sub>2</sub> O (%)*	0,071	0,072	0,085	0,093	0,783	0,810	0,070	0,074	0,065
HCO <sub>2</sub> H (%)*	0,409	0,432	0,422	0,438	0,039	0,040	0,261	0,314	0,334
AMPA/ MAMPA (%)*	0,035	0,030	0,033	0,033	0,061	0,062	0,037	0,035	0,031
NMG (%)*	0,031	0,028	0,032	0,034	0,050	0,053	0,024	0,026	0,031

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

"ND" bedeutet nichts detektiert

## Beispiel 23. Bewertung von Titan als ergänzender Promoter

**[0240]** Vier Oxidationsexperimente mit einem einzigen Durchlauf wurden durchgeführt, um die Wirkung der einmaligen Zugabe von Titanoxidsalz zu einer PMIDA-Oxidationsreaktion zu ermitteln.

**[0241]** Die Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt. Jedes Experiment wurde in einem 300-ml-Reaktor (hergestellt aus Legierungsmetall, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 0,9 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 21,8 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 90 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 141 cm<sup>3</sup>/min, und danach 45 cm<sup>3</sup>/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. In dem

Kontrollexperiment wurde kein Metall eingeführt. In den anderen Experimenten wurden 0,018 g (60 ppm) Titan(IV)-oxid ( $\text{TiO}_2$ ) dem Reaktionsmedium in Experiment 1 zugegeben und 0,036 g (120 ppm) Titan(IV)-oxid ( $\text{TiO}_2$ ) wurden dem Reaktionsmedium in Experiment 2 zugegeben. Die Resultate für die Experimente sowie das Kontrollexperiment sind in Tabelle 21 veranschaulicht.

Tabelle 21

Exp. Nr.	1	2	Kontrolle
Zugegebenes Metall	$\text{TiO}_2$ (60 ppm)	$\text{TiO}_2$ (120 ppm)	
Laufzeit (min)	38,8	36,8	44,5
Glyphosat (%)*	7,812	7,787	8,070
PMIDA (%)*	0,503	0,670	0,127
$\text{CH}_2\text{O}$ (%)*	0,071	0,079	0,065
$\text{HCO}_2\text{H}$ (%)*	0,463	0,513	0,334
AMPA/MAMPA (%)*	0,027	0,027	0,031
NMG (%)*	0,023	0,026	0,031

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

"ND" bedeutet nichts detektiert

Beispiel 24. Bewertung von Vanadium, Gallium, Niobium, Tantal, Selen und Antimon als ergänzender Promoter

**[0242]** Dreizehn Oxidationsexperimente mit einem einzigen Durchlauf wurden durchgeführt, um die Wirkungen der einmaligen Zugaben von Vanadiumoxid-, Galliumoxid-, Niobiumoxid-, Tantaloxid-, Selenoxid- und Antimonoxidsalzen zu einer PMIDA-Oxidationsreaktion zu ermitteln.

**[0243]** Die Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt. Jedes Experiment wurde in einem 300-ml-Reaktor (hergestellt aus Legierungsmetall, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 0,9 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 21,8 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 90 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 141  $\text{cm}^3/\text{min}$ , und danach 45  $\text{cm}^3/\text{min}$ , bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. In dem Kontrollexperiment wurde kein Metall eingeführt. In den anderen Experimenten wurde Metall dem Reaktionsmedium wie folgt zugegeben:

Experiment 1 – 0,019 g (60 ppm) Vanadiumoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) wurde zugegeben; Experiment 2 – 0,039 g (120 ppm) Vanadiumoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) wurde zugegeben; Experiment 3 – 0,015 g (60 ppm) Galliumoxid ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) wurde zugegeben; Experiment 4 – 0,029 g (120 ppm) Galliumoxid ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) wurde zugegeben; Experiment 5 – 0,015 g (60 ppm) Niobiumoxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) wurde zugegeben; Experiment 6 – 0,031 g (120 ppm) Niobiumoxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) wurde zugegeben; Experiment 7 – 0,013 g (60 ppm) Tantaloxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) wurde zugegeben; Experiment 8 – 0,026 g (120 ppm) Tantaloxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) wurde zugegeben; Experiment 9 – 0,015 g (60 ppm) Selenoxid ( $\text{SeO}_2$ ) wurde zugegeben; Experiment 10 – 0,030 g (120 ppm) Selenoxid ( $\text{SeO}_2$ ) wurde zugegeben; Experiment 11 – 0,013 g (60 ppm) Antimonoxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) wurde zugegeben; und Experiment 12 – 0,026 g (120 ppm) Antimonoxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) wurde zugegeben.

**[0244]** Die Resultate für die Experimente sowie das Kontrollexperiment sind in Tabelle 22 veranschaulicht.

Tabelle 22

Exp. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Zugegebenes Metall	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (60 ppm)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (120 ppm)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 ppm)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120 ppm)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (60 ppm)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (120 ppm)	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (60 ppm)	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (120 ppm)
Laufzeit (min)	41,1	35,9	39,3	41,5	43,8	42,8	42,6	41,0
Glyphosat (%)*	7,200	6,981	8,082	8,127	8,170	8,252	8,116	7,989
PMIDA (%)*	0,086	0,264	0,326	0,302	0,221	0,191	0,303	0,380
CH <sub>2</sub> O (%)*	0,153	0,172	0,080	0,076	0,074	0,068	0,079	0,084
HCO <sub>2</sub> H (%)*	0,552	0,579	0,483	0,448	0,421	0,411	0,438	0,461
AMPA/MAMPA (%)*	0,214	0,252	0,028	0,030	0,032	0,030	0,029	0,029
NMG (%)*	0,080	0,117	0,033	0,030	0,032	0,032	0,034	0,036

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

"ND" bedeutet nichts detektiert

Tabelle 22 (Fortsetzung)

Exp. Nr.	9	10	11	12	Kontrolle
Zugegebenes Metall	SeO <sub>2</sub> (60 ppm)	SeO <sub>2</sub> (120 ppm)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 ppm)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120 ppm)	
Laufzeit (min)	84	61,4	58,1	61,2	43,0
Glyphosat (%)*	3,705	2,848	8,096	8,191	8,076
PMIDA (%)*	lg. Peak	lg. Peak	0,020	0,201	0,251
CH <sub>2</sub> O (%)*	0,268	0,300	0,011	0,016	0,083
HCO <sub>2</sub> H (%)*	0,434	0,523	0,068	0,039	0,441
AMPA/MAMPA (%)*	0,035	0,022	0,054	0,054	0,031
NMG (%)*	0,032	0,025	0,003	0,007	0,030

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

"ND" bedeutet nichts detektiert

Beispiel 25. Bewertung von Lanthan, Rhenium und Ruthenium als ergänzender Promoter

**[0245]** Sechs Oxidationsexperimente mit einem einzigen Durchlauf wurden durchgeführt, um die Wirkungen der einmaligen Zugaben von Lanthanoxid-, Rheniumoxid- und Rutheniumoxidsalzen zu einer PMIDA-Oxidationsreaktion zu ermitteln.



**[0246]** Die Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt. Jedes Experiment wurde in einem 300-ml-Reaktor (hergestellt aus Legierungsmetall, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 0,9 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 21,8 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 90 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 141 cm<sup>3</sup>/min, und danach 45 cm<sup>3</sup>/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. In dem Kontrollexperiment wurde kein Metall eingeführt. In den anderen Experimenten wurde Metall dem Reaktionsmedium wie folgt zugegeben: Experiment 1 – 0,013 g (60 ppm) Lanthanoxid (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde zugegeben; Experiment 2 – 0,025 g (120 ppm) Lanthanoxid (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde zugegeben; Experiment 3 – 0,013 g (60 ppm) Rheniumoxid (ReO<sub>2</sub>) wurde zugegeben; Experiment 4 – 0,025 g (120 ppm) Rheniumoxid (ReO<sub>2</sub>) wurde zugegeben; Experiment 5 – 0,014 g (60 ppm) Rutheniumoxid (RuO<sub>2</sub>) wurde zugegeben; und Experiment 6 – 0,028 g (120 ppm) Rutheniumoxid (RuO<sub>2</sub>) wurde zugegeben. Die Resultate sind in Tabelle 23 veranschaulicht.

Tabelle 23

Exp. Nr.	1	2	3	4	5	6	Kontrolle
Zugegebenes Metall	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 ppm)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120 ppm)	ReO <sub>2</sub> (60 ppm)	ReO <sub>2</sub> (120 ppm)	RuO <sub>2</sub> (60 ppm)	RuO <sub>2</sub> (120 ppm)	
Laufzeit (min)	58,2	44	43,7	48,7	43,5	44,1	44,5
Glyphosat (%)*	7,960	8,041	8,120	7,921	7,939	7,978	8,070
PMIDA (%)*	0,235	0,208	0,268	0,245	0,193	0,193	0,127
CH <sub>2</sub> O (%)*	0,082	0,089	0,073	0,061	0,070	0,063	0,065
HCO <sub>2</sub> H (%)*	0,356	0,350	0,391	0,376	0,417	0,395	0,334
AMPA/MAMPA (%)*	0,040	0,041	0,035	0,036	0,034	0,036	0,031
NMG (%)*	0,034	0,037	0,028	0,028	0,029	0,027	0,031

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

"ND" bedeutet nichts detektiert

#### Beispiel 26. Wirkung von zwei ergänzenden Promotern

**[0247]** Es wurde ein Oxidationsexperiment mit 16 Durchläufen durchgeführt, um die Wirkungen der Zugabe von zwei ergänzenden Promotern (Bismut gefolgt von Tellur) für die Verwendung in einer PMIDA-Oxidationsreaktion zu ermitteln.

**[0248]** Das Experiment wurde durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt. Die Experimente wurden in einem 1-L-Reaktor (hergestellt aus nichtrostendem Stahl, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 3,75 g Katalysator (0,75 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 60,5 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 500 ppm Formaldehyd, 500 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, eines Drucks von 135 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 468 cm<sup>3</sup>/min, und danach 125 cm<sup>3</sup>/min, bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war. In dem Kontrollexperiment wurden keine Metalle als ergänzender Promoter eingeführt.

**[0249]** Mit der Zusetzung des ergänzenden Promoters wurden 0,034 g (60 ppm) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in die erste Reaktion eingefüllt. Nach dem sechsten Reaktionslauf wurden 0,0375 g (60 ppm) Te(IV)O<sub>2</sub> in den Reaktor eingefüllt und die restlichen zehn Experimente wurden bewertet. Die Oxidationsresultate für die Experimente sind in der Tabelle 24 veranschaulicht. Wie in den [Fig. 12](#) und [Fig. 13](#) gezeigt, verringerte die Zusetzung des zweiten ergänzenden Promoters, Te, die Zeit für die Vollendung der Oxidation von PMIDA und verringerte die Menge des in

Lösung festgestellten Edelmetalls. Mithin ist der Einsatz eines zweiten ergänzenden Promoters vorteilhaft für die Erhöhung der Geschwindigkeit der PMIDA-Oxidation und für die Verringerung der Menge an Edelmetall, die aus dem Katalysator herausgelöst wird.

Tabelle 24

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

\* (Masse ÷ Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

Beispiel 27. Vergleich der CO-Chemisorption für Bi-dotierten Katalysator

**[0250]** Mehrere Proben des 5%Pt/0,5%Fe auf Kohlenstoffkatalysator, der in den obenstehenden Beispielen eingesetzt wurde, wurden mit Hilfe von CO-Chemisorptionsmessungen zur Bestimmung der Anzahl an aktiven Stellen untersucht. Die analysierten Katalysatorproben wurden von den PMIDA-Oxidationsreaktionen genommen. Die Katalysatorproben waren zuvor in 6 bis 35 vorausgehenden Reaktionszyklen unter der Zugabe eines ergänzenden Bismut-Promoters eingesetzt. Eine Probe des gleichen Katalysators, welcher 6 Mal ohne die Zugabe von Bi zum Einsatz kam, wurde als Referenzprobe verwendet.

**[0251]** Ein statisches Chemisorptionsgerät, Micromeritics 0C, wurde eingesetzt, um das adsorbierte Volumen versus die Druckdaten, die zur Bestimmung der adsorbierten  $\mu\text{Mol CO}$  und Dispersion verwendet wurden, zu sammeln. Die Katalysatorproben wurden mit Hilfe einer Mettler AT261-Analysenwaage gewogen. Etwa 0,2500 g der Probe wurden in den Chemisorptionsexperimenten verwendet. Standard-Durchströmungsprobenschläuche mit 10 mm Innendurchmesser (ID) hielten die Probe, und Quarzwollestopfen halfen bei der Beschränkung der Probenbewegung. Die Proben wurden unter Vakuum über Nacht bei 150°C vor der Analyse entgast. Ultrapures Stickstoffgas wurde als Hinterfüllungsgas verwendet. Eine Analyse dieser Proben erfolgte unter Verwendung eines Gas-Chemisorptionsgeräts von Micromeritics, der ASAP 2010-Einheit 2.

Tabelle 25. Bewertungsverfahren

Aufgabe	Gas	Temperatur	Haltezeit
Strömung	He	RT bis 150@5°C/min	30
Strömung	He	120 bis 30 @20°C/min	5
Evakuierung		30°C	15
Leckprüfung		30°C	
Evakuierung		30°C	15
Strömung	H <sub>2</sub>	30 bis 150 @ 10°C/min	15
Evakuierung		150°C	10
Evakuierung		150 bis 30 @20°C/min	30
Leckprüfung		30°C	
Evakuierung		30°C	30
Analyse	CO	30°C	

Tabelle 26.

## 5%Pt/0,5%Fe Chemisorptionsresultate

Proben-ID	CO-Chemisorption ( $\mu\text{Mol CO/g Kat.}$ )	Dispersion (%)
6 Läufe ohne Bi	19,6	7,6
6 Läufe mit Bi	7,6	3,0
20 Läufe mit Bi	11,8	4,6
35 Läufe mit Bi	7,5	2,9

**[0252]** Die CO-Chemisorptionsresultate zeigten eine Abnahme des Grades der Adsorption in den mit Bi behandelten Proben im Vergleich mit einer Probe, welche nicht mit Bi behandelt worden war. Die mit Bi behandelten Proben zeigten eine CO-Chemisorption von ganzen 7,5  $\mu\text{Mol CO/g}$  Katalysator. Die unbehandelte Probe zeigte eine CO-Chemisorption von 19,6  $\mu\text{Mol CO/g}$  Katalysator.

## Beispiel 28. Wirkung der gleichzeitigen Zugabe von zwei ergänzenden Promotern

**[0253]** Es wurden sieben Oxidationsexperimente mit einem einzigen Durchlauf durchgeführt, um die Wirkungen der gleichzeitigen Zugabe von zwei ergänzenden Promotern (Bismut und Tellur) für die Verwendung in einer PMIDA-Oxidationsreaktion zu ermitteln.

**[0254]** Die Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,65 Gew.-% Eisen enthielt. Die Experimente wurden in einem 1-L-Reaktor (hergestellt aus nichtrostendem Stahl, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 2,5 g Katalysator (0,5 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 60,5 g PMIDA (12,1 Gew.-% der Gesamtreaktionsmasse), 1000 ppm Formaldehyd, 5000 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 500 g, eines Drucks von 110 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate für die ersten 22 Minuten war 392  $\text{cm}^3/\text{min}$ , und danach 125  $\text{cm}^3/\text{min}$ , bis die PMIDA im Wesentlichen erschöpft war.

**[0255]** Die Experimente schlossen die Zugabe eines ergänzenden Promoters zu dem Reaktionsmedium wie

folgt ein:

1. Es wurde kein ergänzender Promoter im Experiment 1 zugegeben, um eine Basislinie mit dem obenstehenden Katalysator aufzustellen;
2. 0,0075 g (12 ppm) Tellurdioxid wurden in Experiment 2 zugegeben;
3. 0,0075 g (12 ppm) Tellurdioxid und 0,0067 g (12 ppm) Bismutoxid wurden in Experiment 3 zugegeben.
4. 0,015 g (24 ppm) Tellurdioxid wurden in Experiment 4 zugegeben;
5. 0,015 g (24 ppm) Tellurdioxid und 0,0067 g (12 ppm) Bismutoxid wurden in Experiment 5 zugegeben;
6. 0,030 g (48 ppm) Tellurdioxid wurden in Experiment 6 zugegeben;
7. 0,030 g (48 ppm) Tellurdioxid und 0,0067 g (12 ppm) Bismutoxid wurden in Experiment 7 zugegeben.

[0256] Die Resultate sind in Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27

Exp. Nr.	Laufzeit (min)	Glyphosat (%)*	PMIDA (%)*	CH <sub>2</sub> O (%)*	HCO <sub>2</sub> H (%)*	AMPA/MAMPA (%)*	NMG (%)*
1	38,3	8,030	0,014	0,043	0,437	0,042	0,031
2	64,9	8,270	0,014	0,041	ND	0,065	0,005
3	64,3	7,920	0,017	0,030	ND	0,067	ND
4	42,7	8,130	0,021	0,465	0,057	0,084	0,055
5	35,3	7,790	0,008	0,504	0,052	0,072	0,039
6	37,4	8,160	0,011	0,553	0,073	0,097	0,073
7	30	8,140	0,029	0,560	0,065	0,127	0,047

\* (Masse + Gesamtreaktionsmasse) x 100 %

ND = "nicht detektiert"

Beispiel 29: Wirkung eines ergänzenden Promoters auf die katalytische Oxidation von Ameisensäure und Formaldehyd

[0257] Es wurden zwei Oxidationsexperimente mit einem einzigen Durchlauf durchgeführt, um die Wirkungen eines ergänzenden Promoters für die Verwendung in der katalytischen Oxidation eines wässrigen Stroms aus Ameisensäure und Formaldehyd zu ermitteln.

[0258] Die Experimente wurden durchgeführt unter Einsatz eines Katalysators, welcher 5 Gew.-% Platin und 0,5 Gew.-% Eisen enthielt. Die Experimente wurden in einem 300-ml-Reaktor (hergestellt aus legiertem Metall, Hastelloy C, Autoclave Engineers) unter Verwendung von 0,28 g Katalysator, von 5800 ppm Formaldehyd, 3800 ppm Ameisensäure, einer Gesamtreaktionsmasse von 180 g, eines Drucks von 100 psig, einer Temperatur von 100°C und einer Rührgeschwindigkeit von 900 U/min durchgeführt. Die Sauerstoff-Einspeisrate war 100 cm<sup>3</sup>/min.

[0259] Das Experiment bestand aus drei Oxidationsexperimenten mit einem einzigen Durchlauf, die jeweils 35 Minuten lang durchgeführt wurden. Proben wurden entnommen und analysiert. In dem ersten Experiment wurden die wässrige Ameisensäure und Formaldehyd katalytisch oxidiert ohne die Zugabe eines ergänzenden Promoters, um eine Basislinie aufzustellen. In dem zweiten Experiment wurden 30 ppm Bismut als ergänzender Promoter zugegeben, und in dem dritten Experiment wurden 30 ppm Tellur als ergänzender Promoter zugegeben. Vergleiche des Zerfalls von Ameisensäure und Formaldehyd durch die Zugabe von Bismut und Tellur sind in den [Fig. 14](#), [Fig. 15](#), [Fig. 16](#) und [Fig. 17](#) aufgeführt.

[0260] Bezug nehmend auf den Gebrauch des/der Wörter "umfassen" bzw. "umfasst" bzw. "umfassend" in der gesamten Patentbeschreibung (einschließlich der untenstehenden Ansprüche) weisen die Anmelder darauf hin, dass, sofern der Kontext nichts anderes verlangt, diese Wörter auf der Basis und mit dem klaren Verständ-

nis verwendet werden, dass sie als 'einschließlich', und nicht 'ausschließlich' zu interpretieren sind und dass die Anmelder diese Interpretation dieser Wörter in der Auslegung dieser gesamten Patentbeschreibung so wünschen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysatorsystems, wobei das Verfahren das Mischen eines edelmetallhaltigen Katalysators mit einem ergänzenden Promoter in Gegenwart von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure oder einem Salz hiervon und Ameisensäure oder Formaldehyd umfasst, wobei der edelmetallhaltige Katalysator ein Edelmetall und einen Kohlenstoffträger umfasst; und das Massenverhältnis des ergänzenden Promoters zu dem edelmetallhaltigen Katalysator mindestens 1:15.000 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend das Kontaktieren von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure oder eines Salzes hiervon mit einem Oxidationsmittel in Gegenwart des Katalysators und ergänzenden Promoters, wodurch N-(Phosphonomethyl)-glycin oder ein Salz hiervon und als Nebenprodukt Ameisensäure oder Formaldehyd erzeugt werden, wobei das Nebenprodukt Ameisensäure oder Formaldehyd durch Kontakt mit dem Oxidationsmittel in Gegenwart des Katalysators und ergänzenden Promoters oxidiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure oder eines Salzes hiervon eine Mischung erzeugt, umfassend als Nebenprodukt Formaldehyd und Ameisensäure, wobei der ergänzende Promoter wirksam ist, die Aktivität des Katalysators sowohl für die Oxidation von Ameisensäure als auch von Formaldehyd zu erhöhen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der ergänzende Promoter die Selektivität des edelmetallhaltigen Katalysators zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin oder des Salzes hiervon aus N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure oder des Salzes hiervon erhöht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der ergänzende Promoter Wismut, Blei, Germanium, Tellur, Titan, Kupfer oder Nickel umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der ergänzende Promoter Wismut oder Tellur umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der ergänzende Promoter Wismut umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der ergänzende Promoter Tellur umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der edelmetallhaltige Katalysator weiterhin Eisen oder Zinn in einem Anteil von mindestens 0,05 Gew.-% des edelmetallhaltigen Katalysators umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der edelmetallhaltige Katalysator weiterhin Eisen und Tellur umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der edelmetallhaltige Katalysator einen Katalysator umfasst, der in einer oder mehreren vorausgehenden Oxidationsreaktionen verwendet worden ist.

Es folgen 16 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

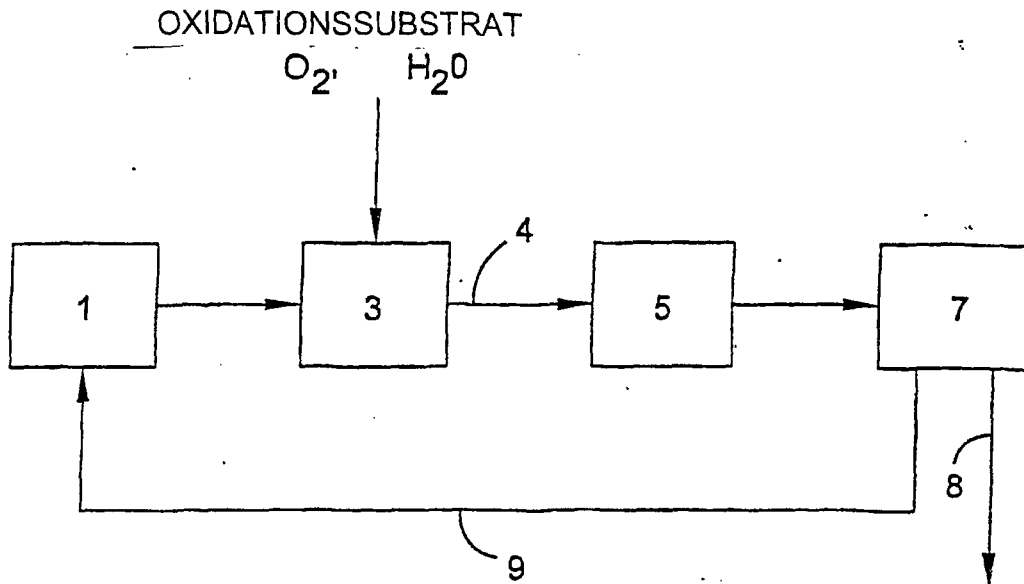


FIG. 2

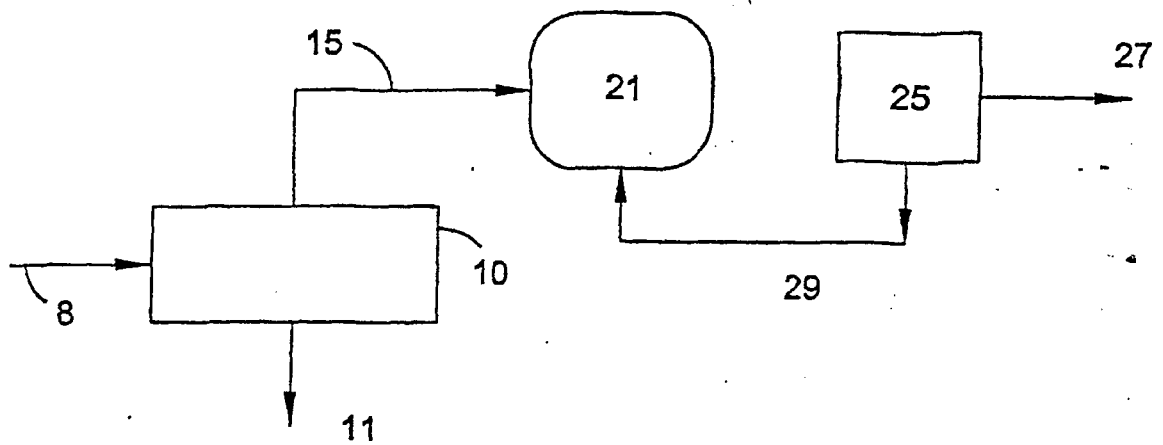
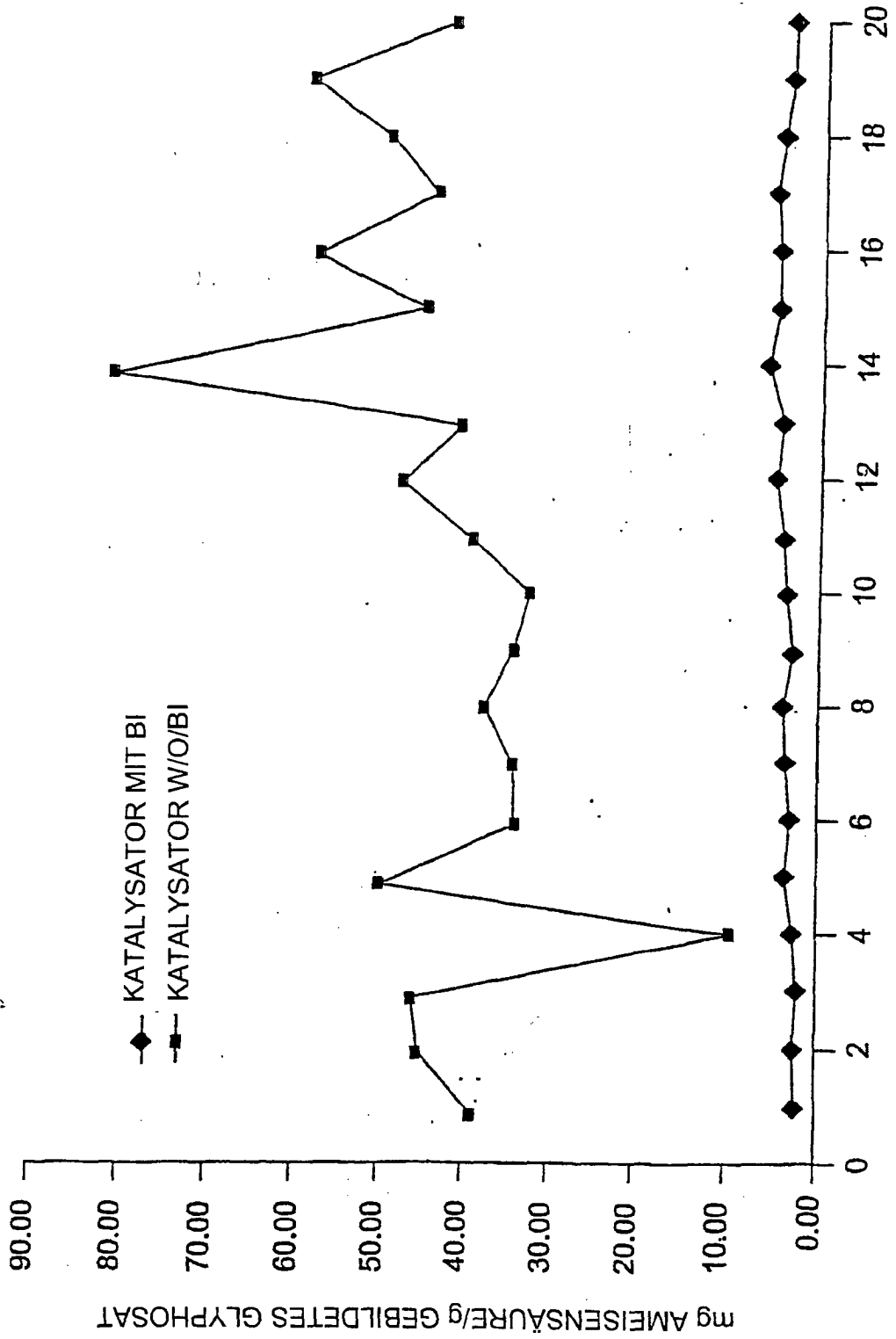


FIG. 3



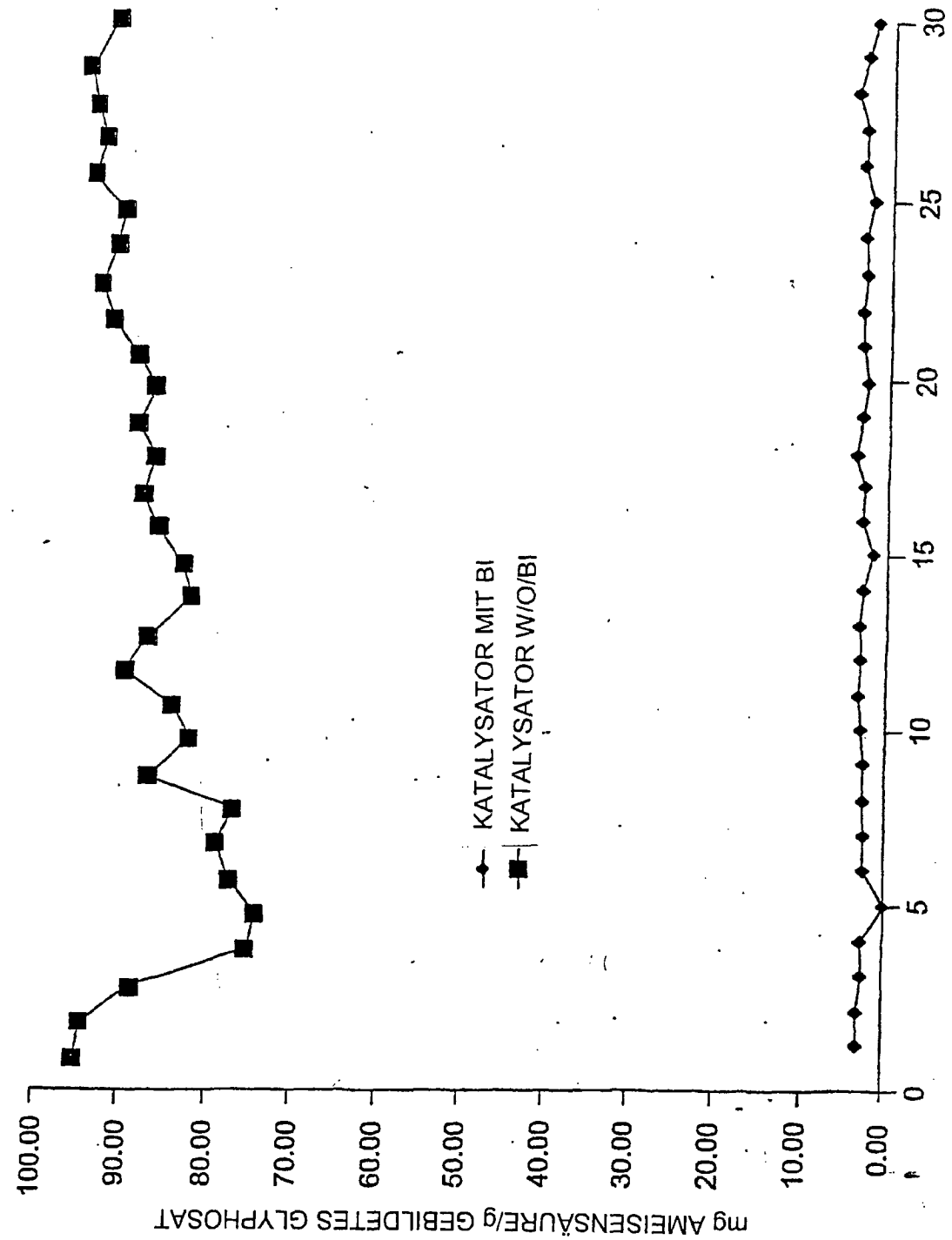


FIG. 4



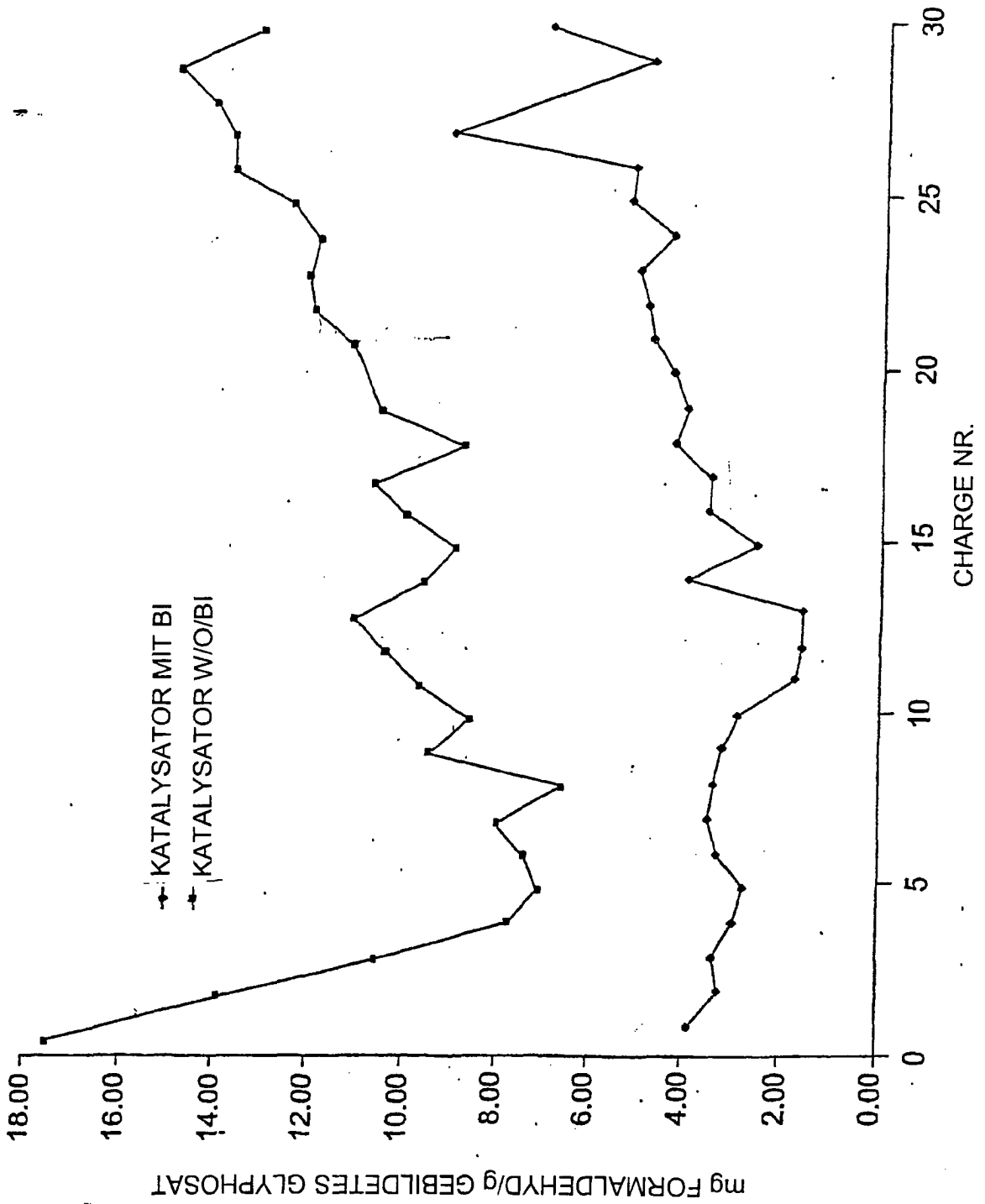


FIG. 5

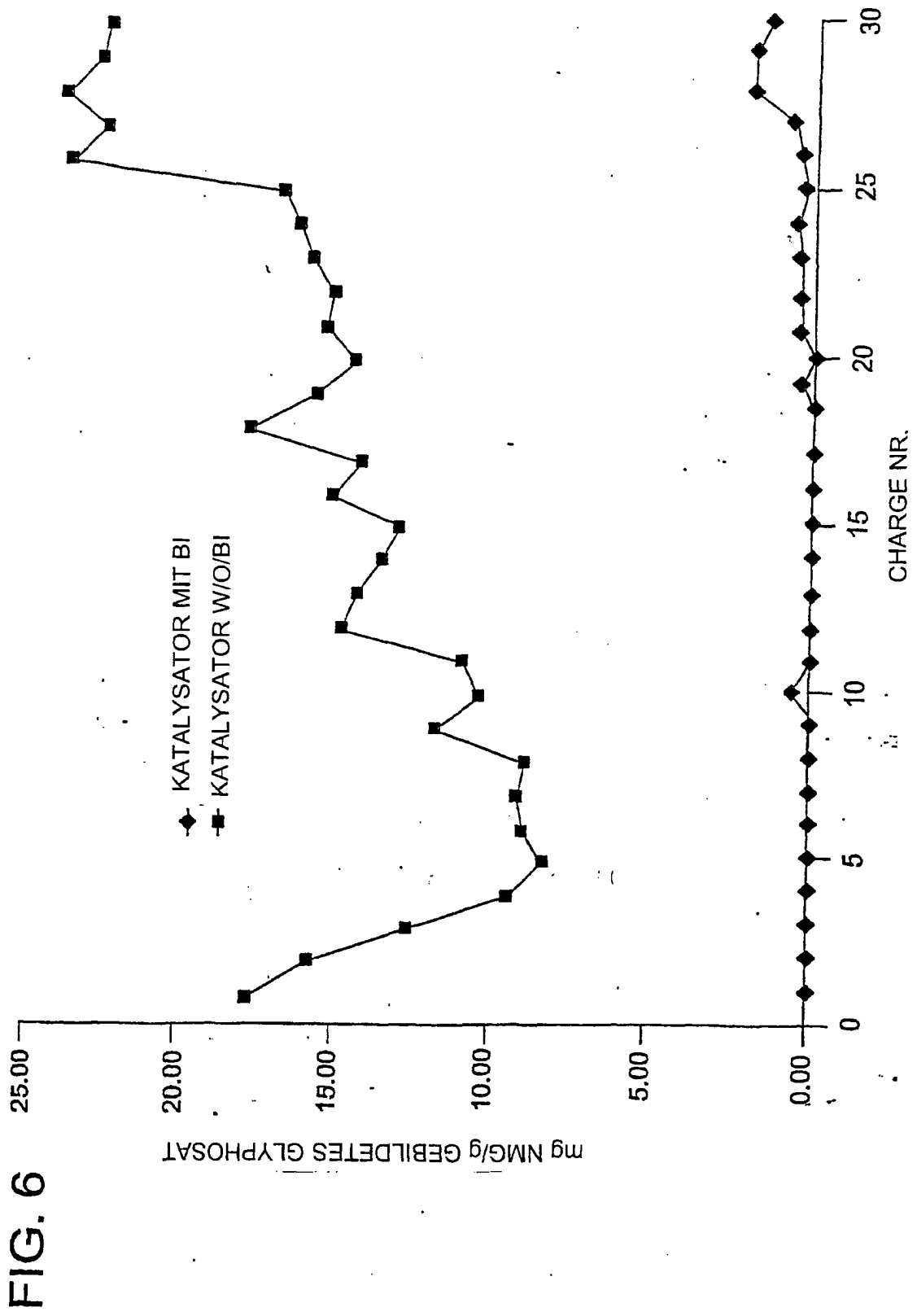
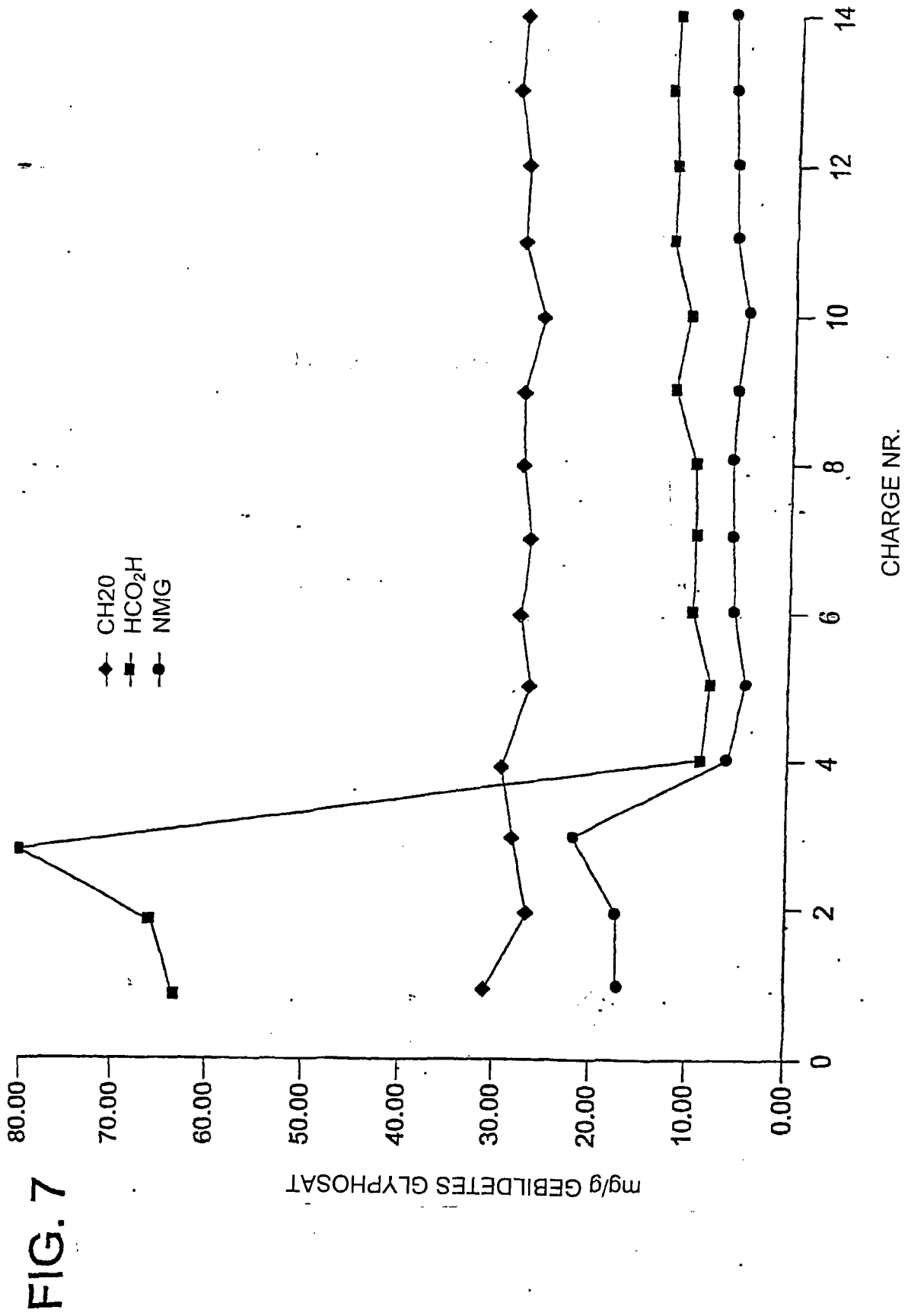
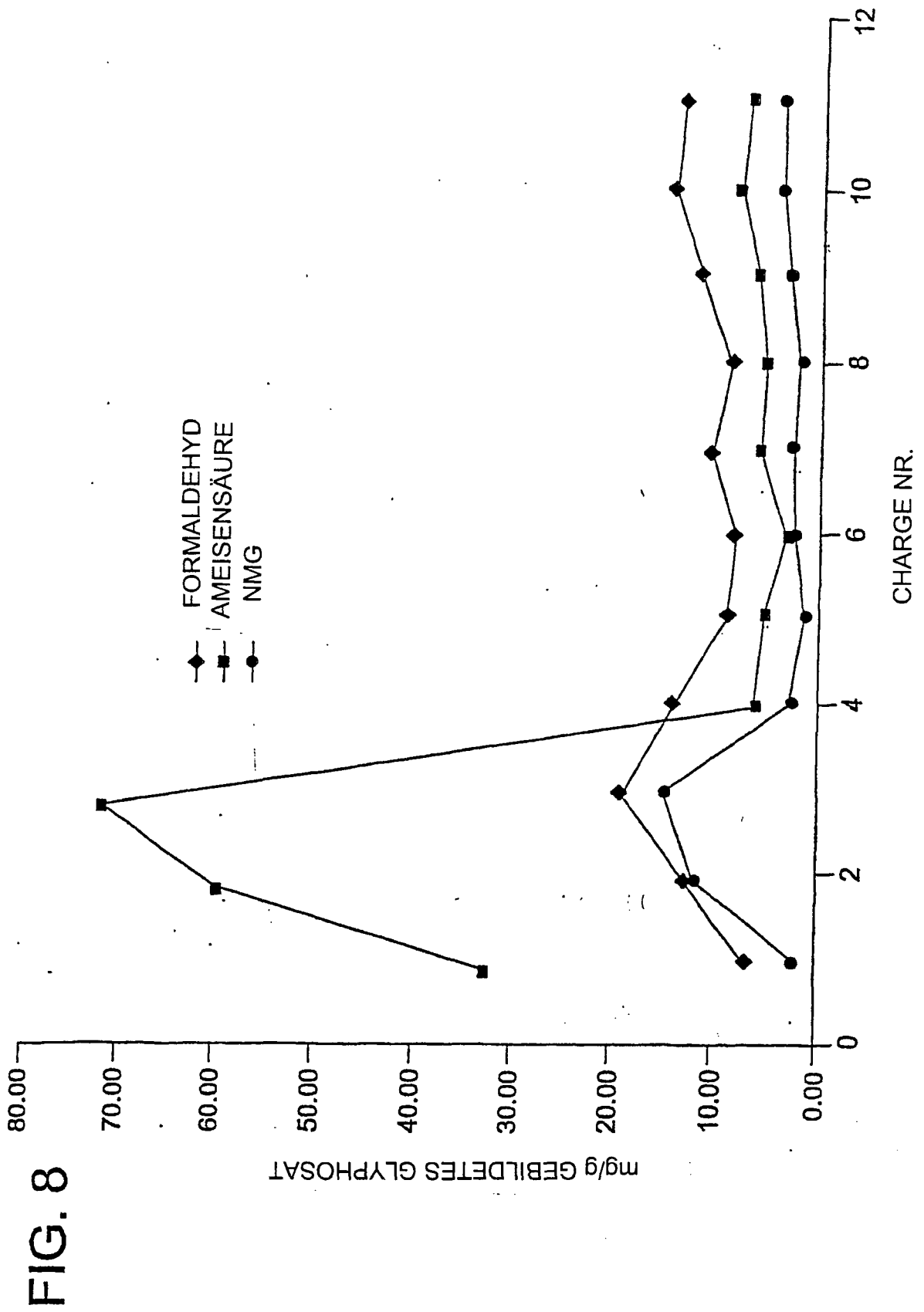


FIG. 6





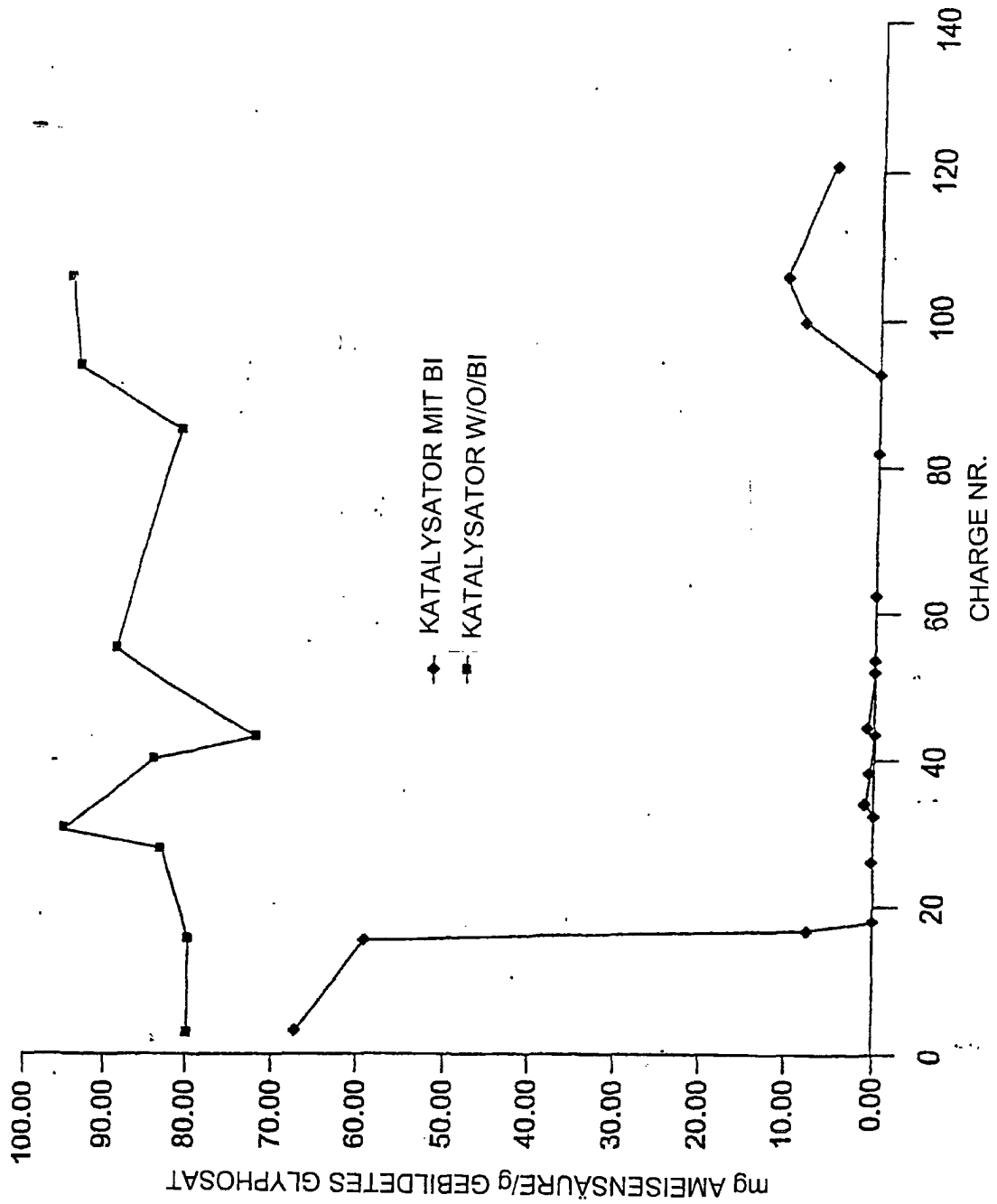


FIG. 9

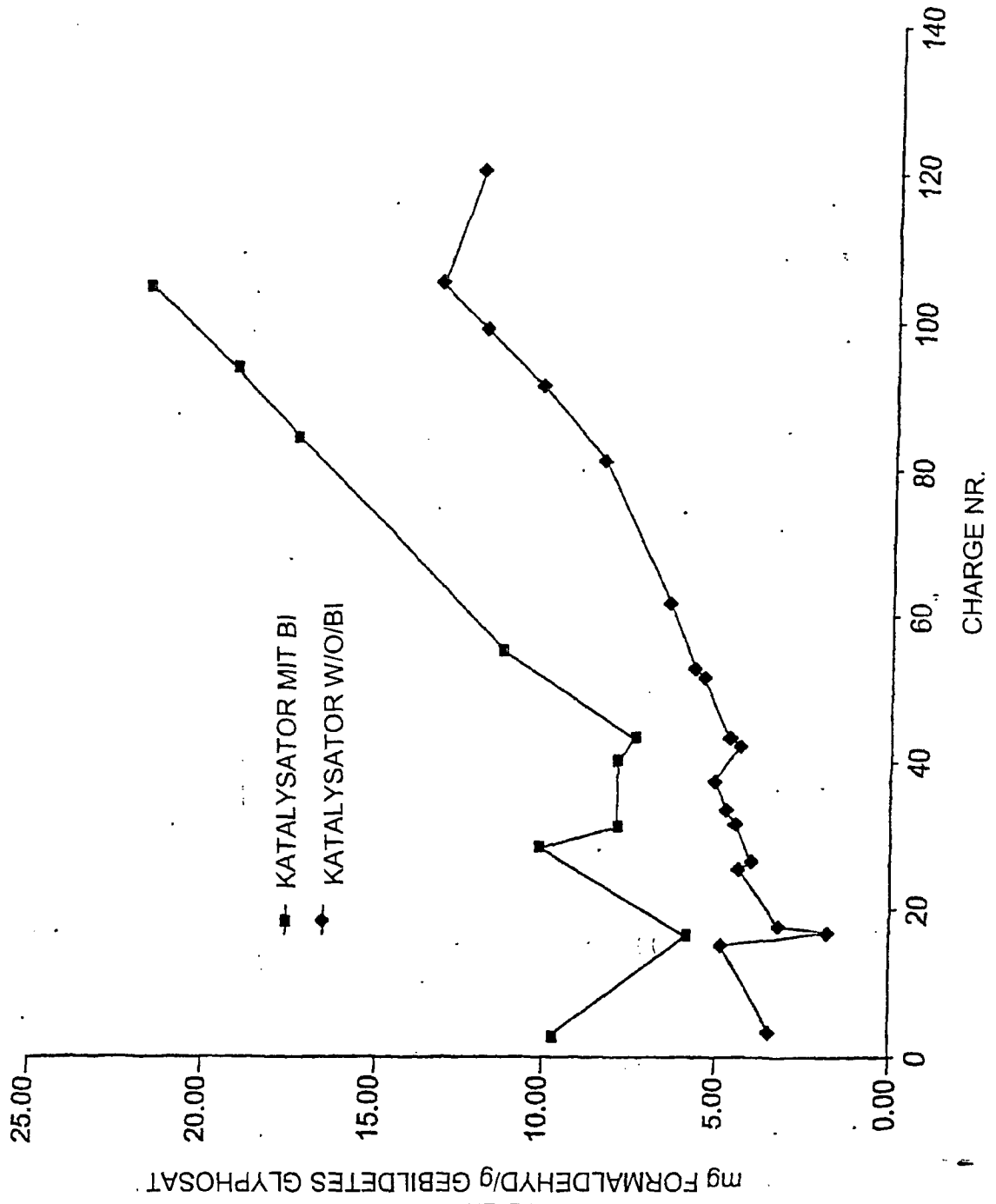


FIG: 10

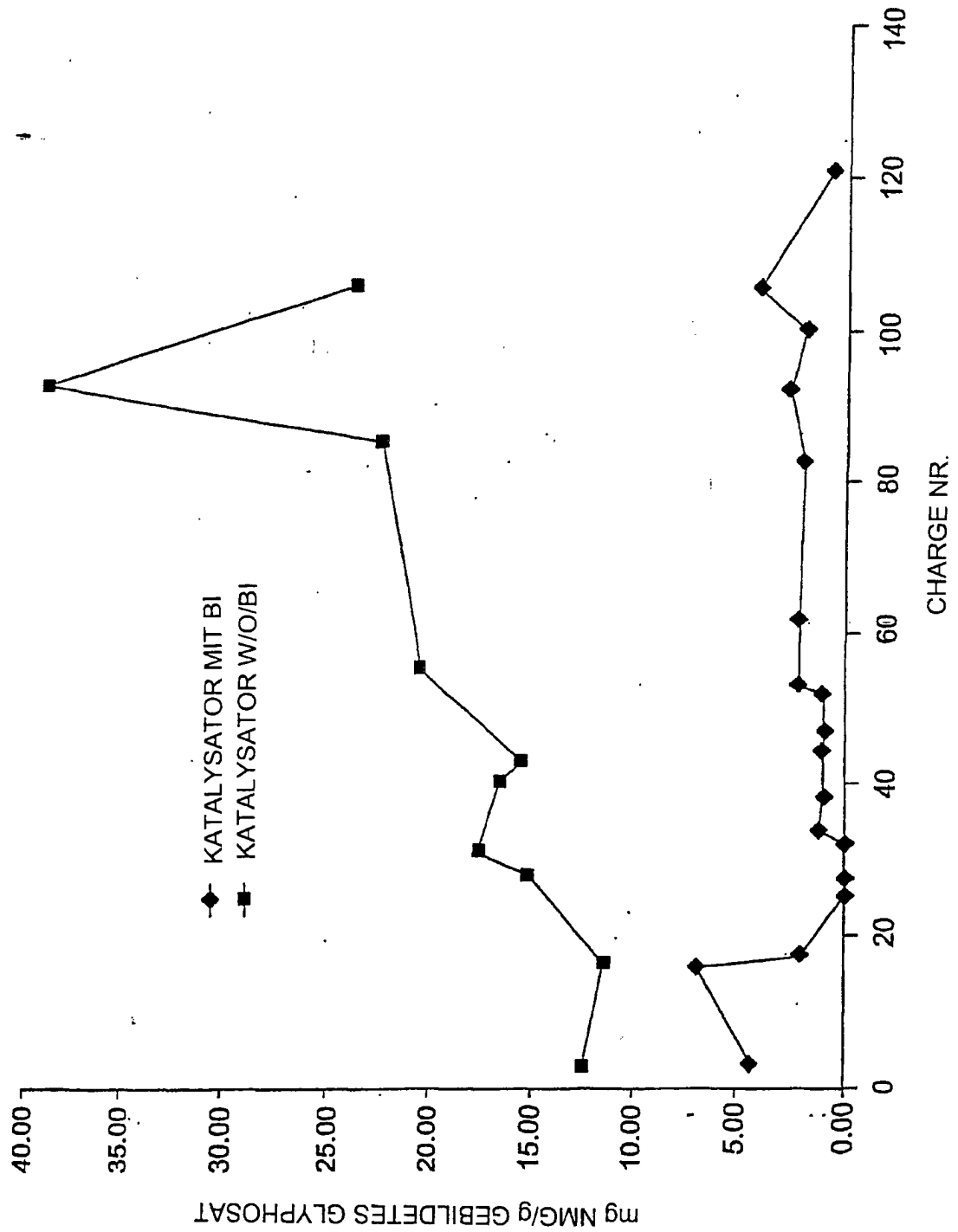


FIG. 11

FIG. 12

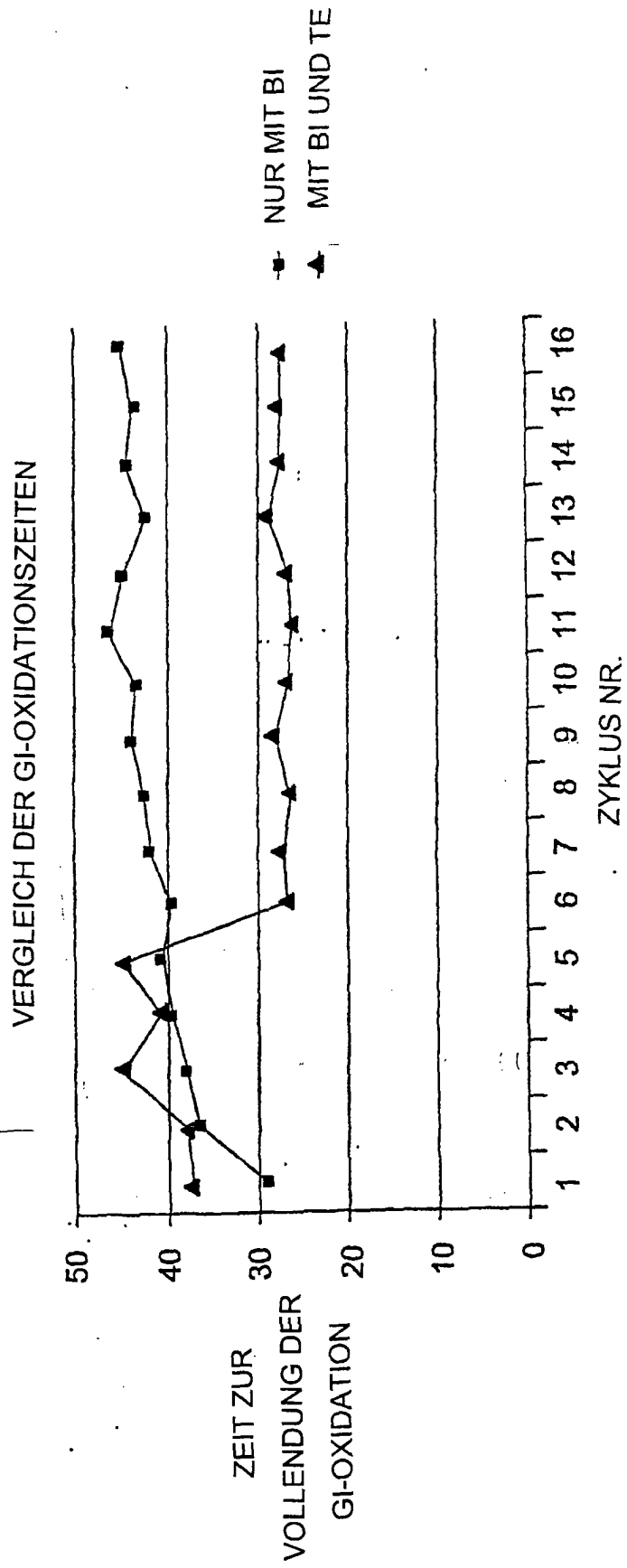




FIG. 13

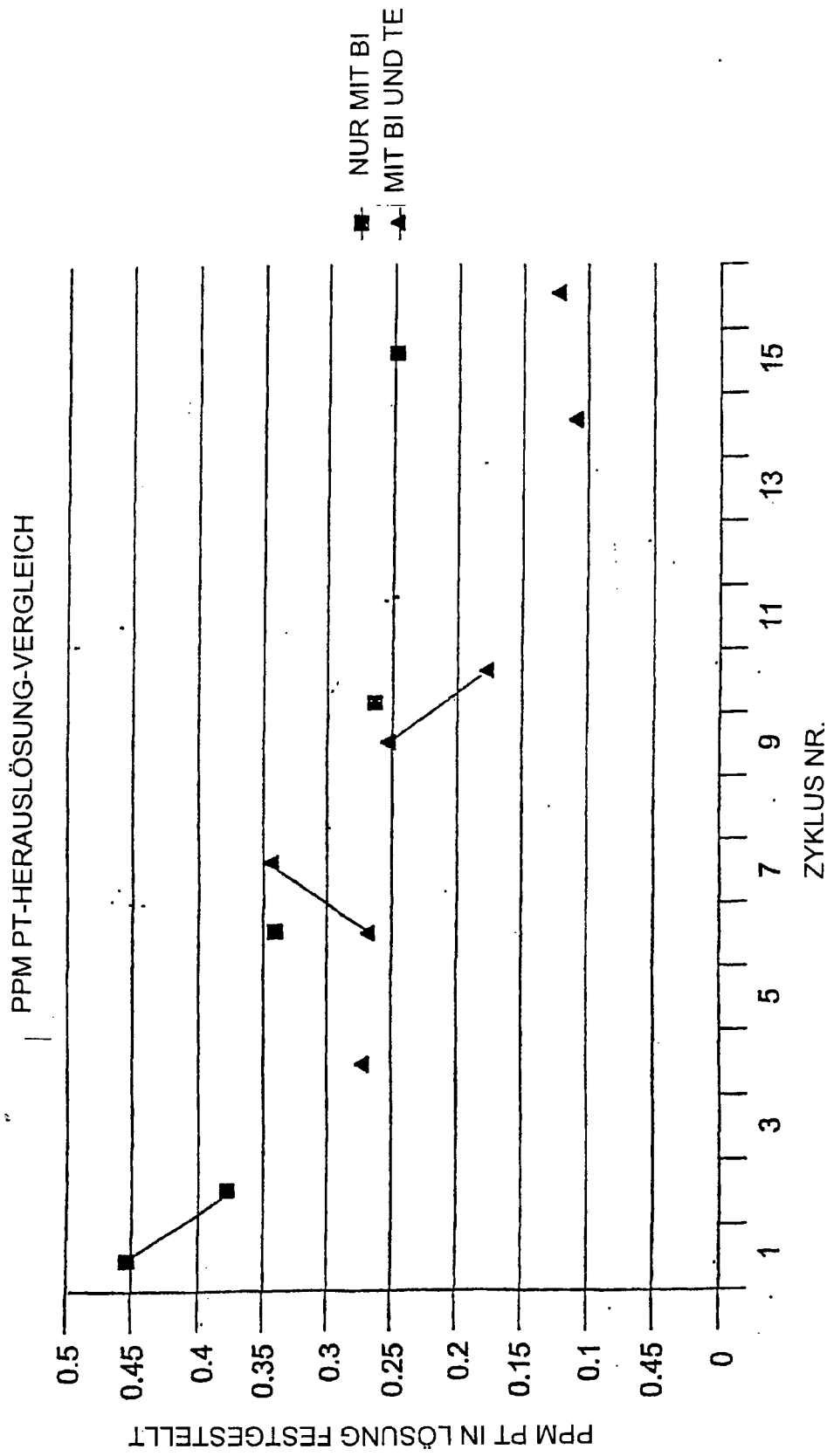


FIG. 14 VERGLEICH DES AMEISENSÄURE-ABBAUS MIT / OHNE BI

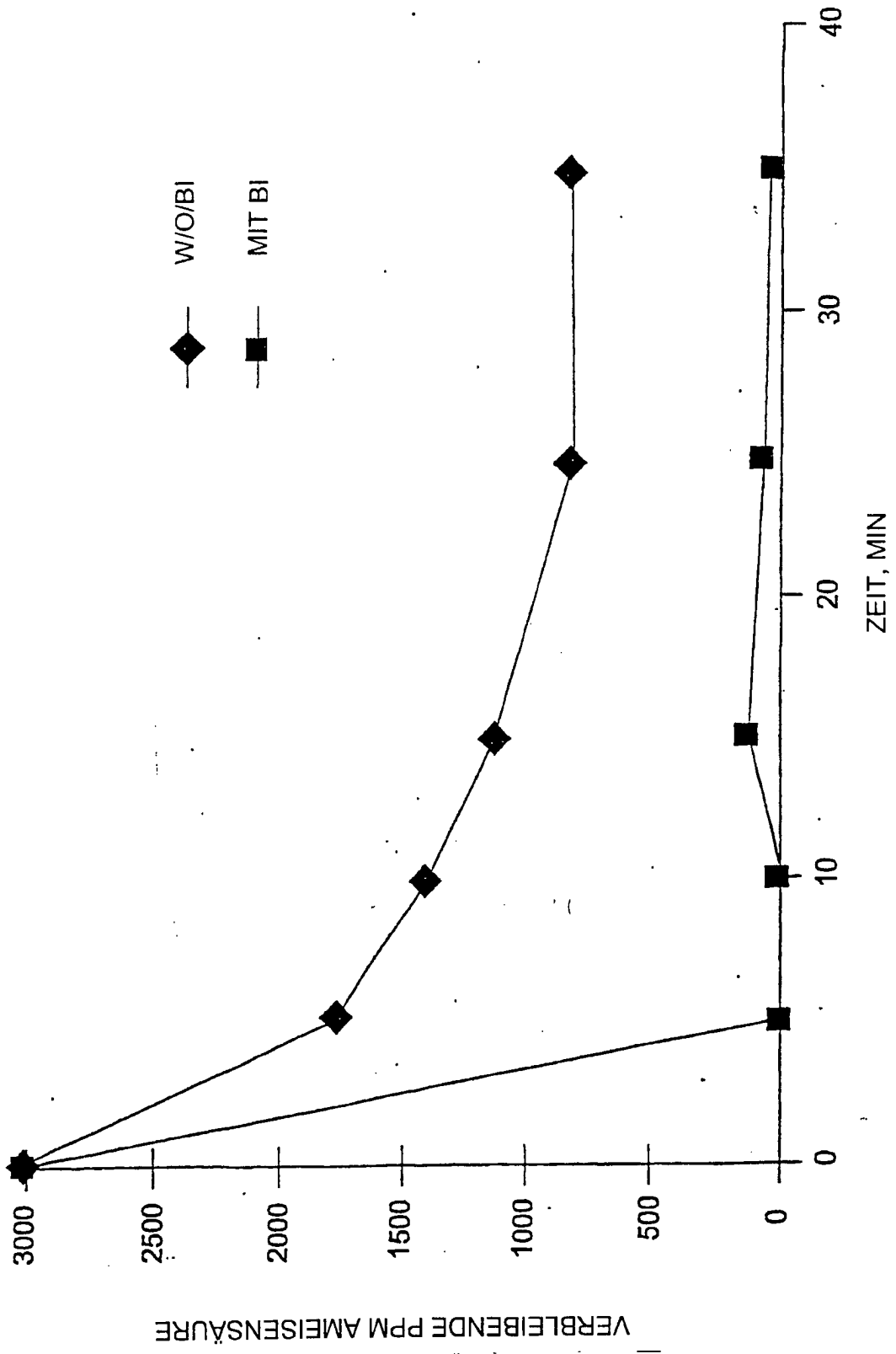


FIG. 15

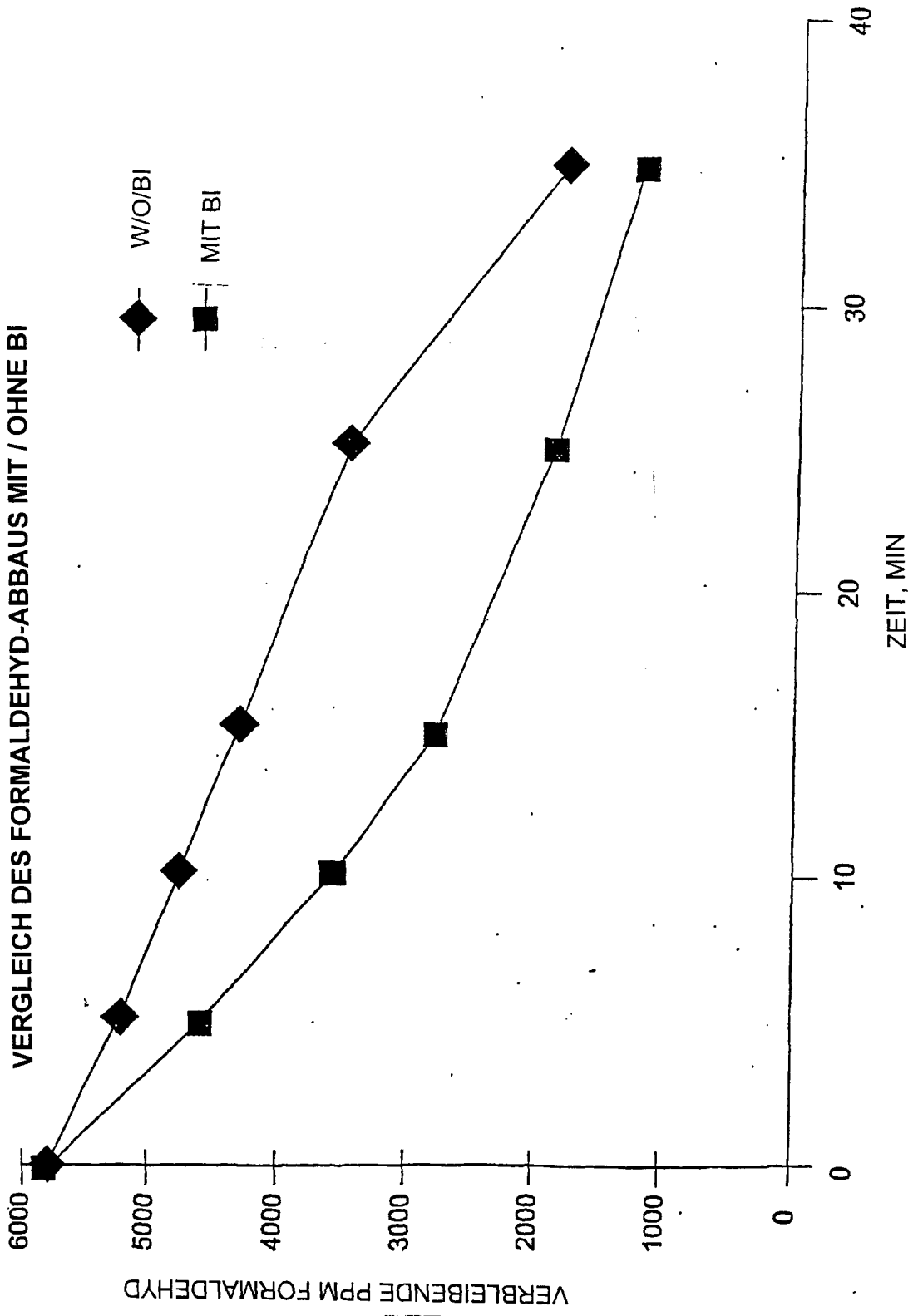


FIG. 16

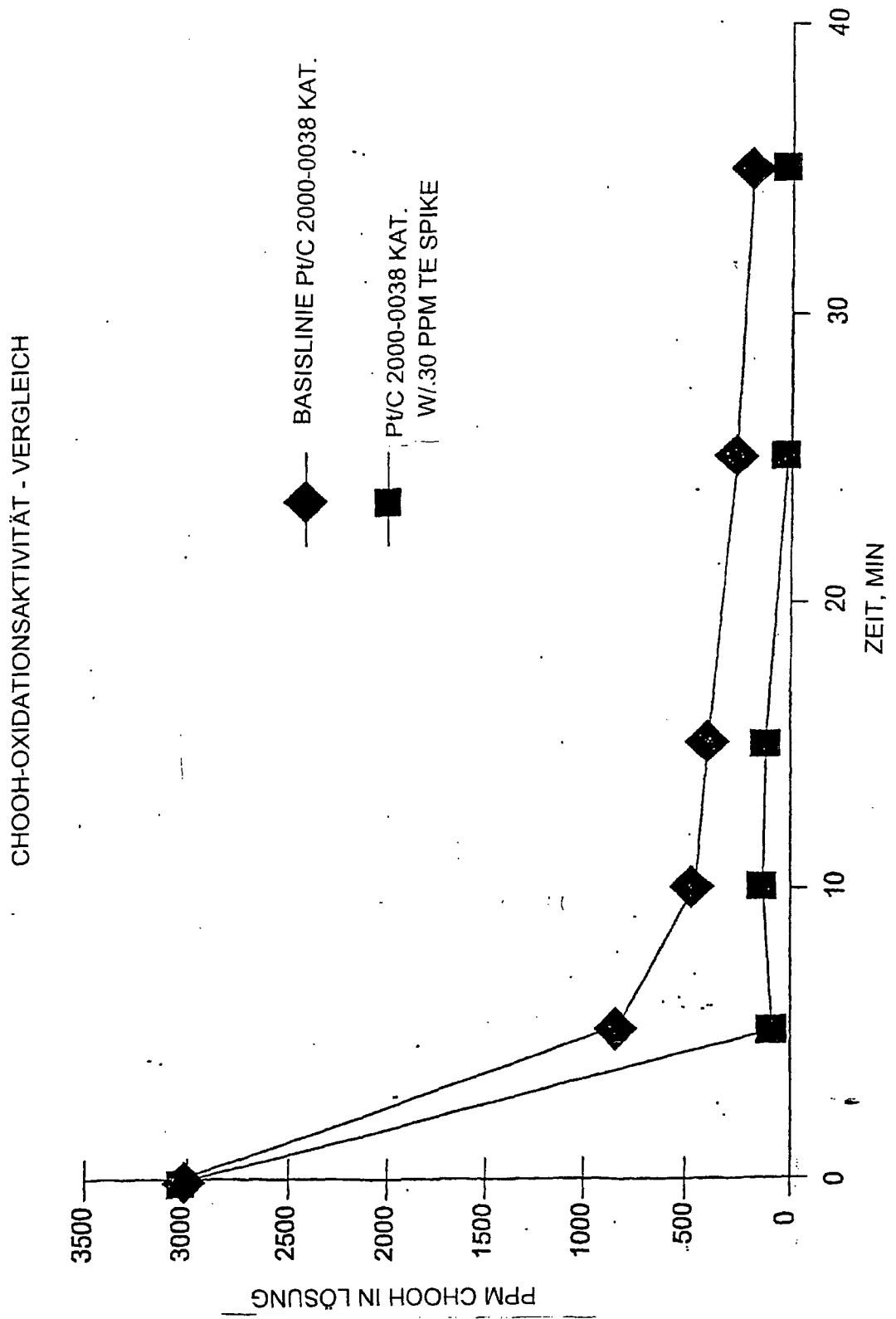


FIG. 17

CH20-OXIDATIONSAKTIVITÄT- VERGLEICH

