

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 642**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2003 E 03711057 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 1474231**

54 Título: **Procedimiento de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético**

30 Prioridad:

**14.02.2002 US 356916 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**19.01.2016**

73 Titular/es:

**MONSANTO TECHNOLOGY LLC (100.0%)  
800 NORTH LINDBERGH BOULEVARD  
ST. LOUIS, MO 63102, US**

72 Inventor/es:

**COLEMAN, JAMES P. y  
MCGRATH, MARTIN P.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 556 642 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

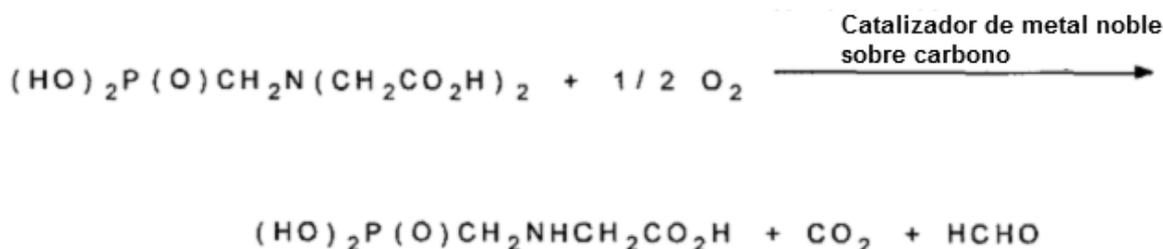
Procedimiento de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético

**Antecedentes de la invención**

5 Esta invención se refiere a catalizadores de reacciones redox, y más en particular a catalizadores mejorados efectivos para la reducción de oxígeno molecular en la realización de reacciones de oxidación. La invención se refiere más en particular a la preparación de aminas secundarias mediante escisión oxidativa catalítica de aminas terciarias, por ejemplo, la preparación de N-fosfonometil(glicina) mediante oxidación catalítica del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético.

10 La N-fosfonometil(glicina) (conocida en la industria química agrícola como "glifosato") se describe en Franz, patente de Estados Unidos n.º 3.799.758. La N-fosfonometil(glicina) y sus sales se aplican convenientemente como herbicida después del brote en una formulación acuosa. Es un herbicida de amplio espectro muy efectivo e importante a nivel comercial como herbicida después del brote útil para matar o controlar el crecimiento de una amplia variedad de plantas, incluyendo semillas en germinación, plántulas emergentes, leños en maduración y establecidos y vegetación herbácea, y plantas acuáticas.

15 En la técnica se conocen diversos procedimientos para la preparación de N-fosfonometil(glicina). Franz, patente de Estados Unidos n.º 3.950.402, enseña que la N-fosfonometil(glicina) se puede preparar mediante la escisión oxidativa en fase líquida del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (a veces denominado "PMIDA") con oxígeno en presencia de un catalizador que comprende un metal noble depositado sobre la superficie de un soporte de carbono activado:

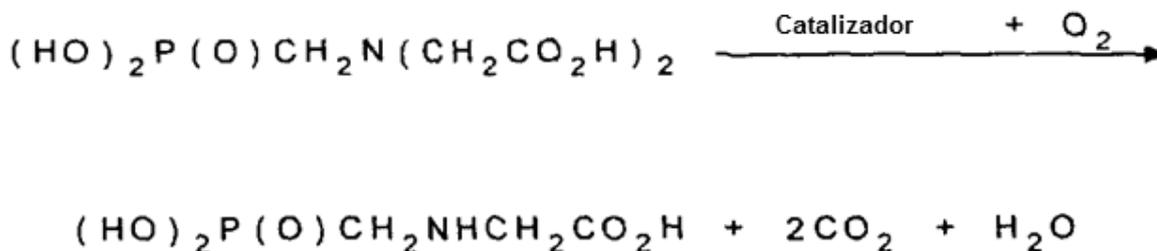


20 También se pueden formar otros subproductos, tales como ácido fórmico, que se forma mediante la oxidación del subproducto formaldehído; y ácido aminometilfosfónico, que se forma mediante la oxidación de N-fosfonometil(glicina). Incluso a pesar de que el procedimiento de Franz produce un rendimiento y una pureza aceptables de N-fosfonometil(glicina), en la solución de reacción se producen grandes pérdidas del metal noble caro (es decir, "lixiviación") debido a que en las condiciones de oxidación de la reacción, parte del metal noble se oxida a una forma más soluble y tanto el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético como la N-fosfonometil(glicina) actúan como ligandos que solubilizan el metal noble.

25 En la patente de Estados Unidos n.º 3.969.398, Hershman enseña que para realizar la escisión oxidativa del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético y formar N-fosfonometil(glicina) se puede usar el carbono activado solo, sin la presencia de metal noble. En la patente de Estados Unidos n.º 4.624.937, Chou además enseña que la actividad de catalizador de carbono enseñado por Hershman se puede incrementar al extraer los óxidos de la superficie del catalizador de carbono antes de usarlo en la reacción de oxidación. Véase además, patente de Estados Unidos n.º 4.696.772 que proporciona una descripción distinta por Chou en lo que respecta al incremento de la actividad del catalizador de carbono al extraer los óxidos de la superficie del catalizador de carbono. Aunque estos procedimientos obviamente no adolecen de la lixiviación del metal noble, tienden a producir mayores concentraciones de subproducto formaldehído cuando se usan para realizar la escisión oxidativa del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Este subproducto formaldehído es poco deseable debido a que reacciona con la N-fosfonometil(glicina) para producir subproductos no deseados (principalmente N-metil-N-fosfonometil(glicina), a veces denominada "NMG") que reduce el rendimiento de la N-fosfonometil(glicina). Además, el propio subproducto formaldehído es poco deseable debido a su posible toxicidad. Véase, Smith, patente de Estados Unidos n.º 5.606.107.

30 Por tanto, de forma óptima, se ha sugerido que el formaldehído se oxide simultáneamente a dióxido de carbono y agua a medida que el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético se oxida a N-fosfonometil(glicina) en un único reactor, dando así la reacción siguiente:

45



Como sugieren las enseñanzas anteriores, dicho procedimiento requiere la presencia tanto de carbono (que realiza principalmente la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para formar N-fosfonometil(glicina) y formaldehído) como de un metal noble (que realiza principalmente la oxidación de formaldehído para formar dióxido de carbono y agua). Al igual que Franz, Ramon y col. (patente de Estados Unidos n.º 5.179.228) enseñan el uso de un metal noble depositado sobre la superficie de un soporte de carbono. No obstante, para reducir el problema de la lixiviación (que Ramon y col. indican que es de hasta el 30 % de pérdida de metal noble por ciclo), Ramon y col. enseñan el lavado de la mezcla de reacción con nitrógeno a presión después de que la reacción de oxidación se haya completado para provocar la redeposición del metal noble sobre la superficie del soporte de carbono. Según Ramon y col., el lavado con nitrógeno reduce la pérdida de metal noble a menos del 1 %.

Usando un enfoque diferente, Felthouse (patente de Estados Unidos n.º 4.582.650) enseña el uso de dos catalizadores: (i) un carbono activado para realizar la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina), y (ii) un cocatalizador para realizar simultáneamente la oxidación de formaldehído en dióxido de carbono y agua. El cocatalizador consiste en un soporte de aluminosilicato que tiene un metal noble localizado en sus poros. Los poros tienen un tamaño que excluyen la N-fosfonometil(glicina) y así impiden que el metal noble del cocatalizador resulte envenenado por la N-fosfonometil(glicina). De acuerdo con Felthouse, el uso de estos dos catalizadores juntos permite la oxidación simultánea del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-fosfonometil(glicina) y de formaldehído a dióxido de carbono y agua. Este enfoque, no obstante, adolece de varias desventajas: (1) el metal noble caro es difícil de recuperar del soporte de aluminosilicato para su reutilización; (2) es difícil diseñar los dos catalizadores de manera que las velocidades entre ellos coincidan; y (3) el soporte de carbono, que no tiene metal noble depositado sobre su superficie, tiende a desactivarse a una velocidad que puede superar el 10 % por ciclo.

Ebner y col., en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133, describe un catalizador de metal noble muy reducido sobre carbono que se caracteriza por una desorción de CO inferior a 1,2 mmol/g, preferentemente inferior a 0,5 mmol/g, cuando una muestra seca del catalizador, después de calentarse a una temperatura de 500 °C aproximadamente durante 1 hora aproximadamente en atmósfera de hidrógeno y antes de exponerse a un oxidante después de calentamiento en la atmósfera de hidrógeno, se calienta en atmósfera de helio entre 20 °C aproximadamente y 900 °C aproximadamente a una velocidad de 10 °C por minuto aproximadamente, y a continuación a 900 °C aproximadamente durante 30 minutos aproximadamente. El catalizador además se caracteriza por tener una relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno en la superficie de al menos 20:1 aproximadamente, preferentemente de al menos 30:1 aproximadamente, como se mide mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X después de que el catalizador se haya calentado a una temperatura de 500 °C aproximadamente durante 1 hora aproximadamente en atmósfera de hidrógeno y antes de que el catalizador se haya expuesto a un oxidante después del calentamiento en la atmósfera de hidrógeno.

Los catalizadores de la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133 han demostrado ser catalizadores enormemente ventajosos y eficaces para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-fosfonometil(glicina), y para la oxidación adicional de los subproductos formaldehído y ácido fórmico, y sin lixiviación excesiva del metal noble del soporte de carbono. Además se ha descubierto que estos catalizadores son eficaces en el funcionamiento de un procedimiento continuo para la producción de N-fosfonometil(glicina) mediante la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético.

La aparición de procedimientos continuos para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ha generado oportunidades de mejoras adicionales en la productividad mediante el desarrollo de catalizadores que aceleran la velocidad de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético y/o formaldehído por encima de las velocidades que se pueden conseguir con los catalizadores de la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133. Puesto que la productividad de un reactor de oxidación continua no está restringida por el ciclo de transformación de un reactor discontinuo, cualquier mejora en la cinética de reacción se traduce directamente en un incremento en la tasa de rendimiento del producto por unidad de volumen del reactor.

Los sitios del carbono y del metal noble sobre los catalizadores de la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133 son muy eficaces para la transferencia de electrones en la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, y los sitios del metal noble son eficaces en particular para este fin en la oxidación de formaldehído y ácido fórmico. No obstante, la productividad de estas reacciones se podría mejorar si el catalizador fuera más eficaz en la transferencia de electrones durante la reducción simultánea de oxígeno molecular, que puede ser una etapa que limita la velocidad en la reacción catalítica global entre el oxígeno molecular y los sustratos ácido N-(fosfonometil)iminodiacético,

formaldehído, y ácido fórmico.

### **Sumario de la invención**

Un objeto de la invención es el suministro de un nuevo procedimiento de oxidación catalítico para la conversión del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina); y el suministro de dicho procedimiento que es eficaz para la preparación de N-fosfonometil(glicina) con una alta productividad y un alto rendimiento; el suministro de dicho procedimiento que produce un producto de N-fosfonometil(glicina) de alta calidad con concentraciones máximas de subproductos aceptables a nivel comercial; y el suministro de dicho procedimiento en el que también se oxidan eficazmente los subproductos C<sub>1</sub> de la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético.

Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales, el procedimiento que comprende la puesta en contacto del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales con un agente oxidante en presencia de un catalizador de oxidación, dicho catalizador de oxidación que comprende un soporte de carbono en forma de partículas que tiene una composición de metal de transición/nitrógeno unidos al soporte de carbono, dicha composición de metal de transición/nitrógeno que comprende un nitruro de hierro o de cobalto, dicho catalizador que comprende dicha composición de metal de transición/nitrógeno en una proporción tal que el Fe, Co o la suma de (Fe + Co) de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye al menos el 0,1 % en peso de dicho catalizador, y el nitrógeno de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,01 % y el 10 % en peso de dicho catalizador.

Otras características de la invención serán en parte evidentes y en parte señaladas a continuación.

### **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra voltamogramas cíclicos para la reducción de oxígeno molecular como se obtiene de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 comparando un catalizador de carbono en forma de partículas preparado de acuerdo con Chou, patente de Estados Unidos n.º 4.696.772, y designado MC-10 con un catalizador de carbono en forma de partículas de la invención preparado mediante pirólisis de FeTPP sobre MC-10 y designado FeTPP/MC-10.

La Figura 2 muestra voltamogramas cíclicos para la reducción de oxígeno molecular como se obtiene de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2 comparando un soporte de carbono en forma de partículas comercializado con la designación comercial CP-117 (Engelhard Corp., Iselin, NJ) con un catalizador de carbono en forma de partículas de la invención preparado mediante pirólisis de FeTPP sobre un soporte de carbono CP-117 y designado FeTPP/CP-117.

La Figura 3 muestra un voltamograma cíclico para la reducción de oxígeno molecular como se obtiene de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3 para un catalizador designado PtFe/FeTPP/CP-117 preparado mediante la deposición de platino y un promotor de hierro sobre un soporte de carbono modificado con FeTPP/CP-117 preparado de acuerdo con el Ejemplo 2.

La Figura 4 expone los perfiles comparativos de ORP y del % de CO<sub>2</sub> en los gases residuales para los experimentos de oxidación realizados en el Ejemplo 4 usando el catalizador de carbono en forma de partículas modificado FeTPP/MC-10 preparado en el Ejemplo 1 y el catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 no modificado para catalizar la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina).

La Figura 5 representa los perfiles de impurezas como se determinan mediante análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) de muestras de la mezcla de reacción tomadas durante el transcurso de los experimentos de oxidación comparativos del Ejemplo 4.

La Figura 6 expone los perfiles comparativos de ORP y del % de CO<sub>2</sub> en los gases residuales para los experimentos de oxidación realizados en el Ejemplo 5 usando el catalizador de carbono en forma de partículas modificado FeTPP/CP-117 preparado en el Ejemplo 2 y el catalizador de carbono en forma de partículas CP-117 no modificado para catalizar la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina).

La Figura 7 constituye una superposición de los perfiles de ORP y del % de CO<sub>2</sub> de la Figura 4 y los de la Figura 6.

La Figura 8 es una superposición de la gráfica de los perfiles de impurezas de los experimentos de oxidación comparativos del Ejemplo 4, tomados de la Figura 5, con los perfiles de impurezas de los experimentos de oxidación comparativos del Ejemplo 5.

La Figura 9 expone los perfiles comparativos de ORP y del % de CO<sub>2</sub> en los gases residuales para los experimentos de oxidación realizados en el Ejemplo 6 usando los catalizadores de carbono en forma de partículas modificado CoTMPP/MC-10 y CoTMPP/CP-117 y el catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 no modificado para catalizar la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-

fosfonometil(glicina).

La Figura 10 expone los perfiles comparativos del % de CO<sub>2</sub> en los gases residuales para los experimentos de oxidación realizados en el Ejemplo 7 usando los catalizadores de carbono en forma de partículas modificados TPP/CP-117 y FeTPP/CP-117 y el catalizador de carbono en forma de partículas CP-117 no modificado para catalizar la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina).

La Figura 11 muestra voltamogramas cíclicos para la reducción de oxígeno molecular como se obtiene de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 8 para un catalizador de carbono en forma de partículas modificado FeTPP-117/CP-117 lavado con ácido clorhídrico.

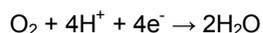
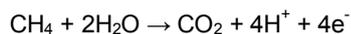
La Figura 12 muestra voltamogramas cíclicos para la reducción de oxígeno molecular como se obtiene de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 9 para un catalizador de carbono en forma de partículas modificado PtFe/FeTPP-117/CP-117 lavado con ácido clorhídrico.

La Figura 13 es una ilustración esquemática de las reacciones de la semi-celda anódica y catódica equivalentes que se cree que se producen en la superficie el catalizador en la oxidación no electrolítica del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina) mediante reacción catalítica con oxígeno molecular de acuerdo con un procedimiento preferido de la invención.

### **Descripción de las realizaciones preferidas**

De acuerdo con la invención, se ha descubierto que la oxidación de aminas terciarias en aminas secundarias se puede promover eficazmente mediante un catalizador que comprenda una estructura carbonada que tiene unido a la misma una composición que comprende un metal de transición y nitrógeno. Dichos catalizadores se preparan, por ejemplo, mediante la pirólisis de un compuesto de coordinación de Fe o Co sobre la superficie de un soporte de carbono en forma de partículas, en el que los ligandos de coordinación comprenden nitrógeno, más en particular, átomos de nitrógeno coordinados. Se ha comprobado que los catalizadores son particularmente útiles en las reacciones de oxidación realizadas en un medio de reacción acuoso, tal como la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina), en particular cuando el catalizador además comprende un metal noble en la superficie del carbono, en el que la composición de metal de transición/nitrógeno sobre carbono constituye un soporte de carbono modificado para el metal noble. A pesar de que la presente invención no está limitada o no depende de ninguna teoría en particular, se cree que la composición de Fe/N o Co/N sobre el catalizador de carbono promueve la reducción de oxígeno molecular en el transcurso de la oxidación de un sustrato en el que los electrones transferidos desde el sustrato se combinan con protones y oxígeno molecular para, en última instancia, formar agua. Además parece que la composición de Fe/N o Co/N sirve como fase activa que promueve la reducción de oxígeno al suministrar electrones extraídos del sustrato en su oxidación.

Así, por ejemplo, en la oxidación de metano:



La función del catalizador se puede comparar con una célula de combustible cortocircuitada. Se cree que los sitios de Fe/N o Co/N activos sobre el catalizador funcionan como sitios catódicos eficientes en los que se suministran los electrones en la reducción del oxígeno molecular. Se cree que los sitios del metal noble y del carbono funcionan aleatoriamente como sitios anódicos en los que los electrones se transfieren a la estructura del catalizador desde el sustrato a oxidar, o como sitios catódicos en los que los electrones se suministran en la reducción de oxígeno. La transferencia de electrones a través de la estructura carbonada conductora entre los sitios anódicos y catódicos completa el circuito.

Se ha comprobado que el catalizador es muy eficaz para la preparación de N-fosfonometil(glicina) mediante oxidación catalítica del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético con oxígeno molecular. Al comparar con catalizadores disponibles previamente en la técnica, el catalizador mejora significativamente la velocidad de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. También es eficaz para la oxidación de subproductos C<sub>1</sub> (por ejemplo, formaldehído y ácido fórmico), y también mejora las constantes de la velocidad de reacción en estas reacciones. Así, parece que la productividad de un procedimiento para la preparación de N-fosfonometil(glicina) se puede mejorar materialmente mediante el uso del catalizador. Además se ha comprobado que este catalizador se puede usar para producir N-fosfonometil(glicina) con un alto rendimiento y una alta calidad, sin una sobre-oxidación significativa a ácido aminometilfosfónico o la formación de N-metil-N-fosfonometil(glicina).

El soporte de carbono para el catalizador puede adoptar diversas formas. En una realización, el soporte es un soporte monolítico. Los soportes monolíticos adecuados pueden adoptar numerosas formas diferentes. Un soporte monolítico puede tener, por ejemplo, forma de tamiz, de colmena, o forma de impulsor de reactor.

En una realización particularmente preferida, el soporte de carbono se encuentra en forma de partículas. Debido a que los soportes en forma de partículas son especialmente preferidos, la mayoría de la descripción siguiente se

centra en realizaciones que usan un soporte en forma de partículas.

Los soportes en forma de partículas adecuados pueden tener una amplia variedad de formas. Por ejemplo, estos soportes pueden adoptar la forma de pellas, gránulos y polvos. Estos soportes en forma de partículas se pueden usar en un sistema reactor como partículas libres o, como alternativa, pueden estar unidos a una estructura en el sistema reactor, tal como un tamiz o un impulsor. Preferentemente, el soporte se encuentra en forma de polvo. Se pueden preferir soportes granulares cuando el catalizador se usa en un reactor de lecho fijo, por ejemplo, del tipo descrito en la publicación de Estados Unidos asignada conjuntamente n.º US-2002-0068836-A1. La publicación Estados Unidos n.º US-2002-0068836-A1 se refiere a procedimientos continuos para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina).

Normalmente, un soporte que se encuentre en forma particulada comprende una amplia distribución de tamaños de partículas. Para polvos, preferentemente al menos el 95 % de las partículas aproximadamente se encuentran entre 2 aproximadamente y 300  $\mu\text{m}$  aproximadamente en su dimensión mayor, más preferentemente al menos el 98 % de las partículas aproximadamente se encuentran entre 2 aproximadamente y 200  $\mu\text{m}$  aproximadamente en su dimensión mayor, y lo más preferentemente al menos el 99 % de las partículas aproximadamente se encuentran entre 2 aproximadamente y 150  $\mu\text{m}$  aproximadamente en su dimensión mayor, con el 95 % aproximadamente de las partículas que se encuentran entre 3 aproximadamente y 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente en su dimensión mayor. Las partículas que son mayores a 200  $\mu\text{m}$  aproximadamente en su dimensión mayor tienden a fracturarse en partículas superfinas (es decir, menos de 2  $\mu\text{m}$  en su dimensión mayor), que son difíciles de recuperar.

En el catalizador se pueden usar una variedad de soportes de carbono, incluyendo carbono grafitico. No obstante, el área superficial específica del soporte de carbono, medida mediante el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando  $\text{N}_2$ , preferentemente se encuentra entre 10 aproximadamente y 3000  $\text{m}^2/\text{g}$  aproximadamente (área superficial del soporte de carbono por gramo de soporte de carbono), más preferentemente entre 500 aproximadamente y 2100  $\text{m}^2/\text{g}$  aproximadamente, e incluso más preferentemente entre 750 aproximadamente y 2100  $\text{m}^2/\text{g}$  aproximadamente. En algunas realizaciones, el área específica más preferida se encuentra entre 750 aproximadamente y 1750  $\text{m}^2/\text{g}$  aproximadamente.

El volumen del poro del soporte de carbono puede variar enormemente. Usando el procedimiento de medición descrito en el Ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133, el volumen de poro preferentemente se encuentra entre 0,1 aproximadamente y 2,5  $\text{ml/g}$  aproximadamente (volumen de poro por gramo de catalizador), más preferentemente entre 0,2 aproximadamente y 2,0  $\text{ml/g}$  aproximadamente, y la más preferentemente entre 0,4 aproximadamente y 1,7  $\text{ml/g}$  aproximadamente. Los catalizadores que comprenden soportes con volúmenes de poro superiores a 2,5  $\text{ml/g}$  aproximadamente tienden a fracturarse fácilmente. Por otra parte, los catalizadores que comprenden soportes que tienen volúmenes de poro inferiores a 0,1  $\text{ml/g}$  tienden a tener áreas superficiales pequeñas y por tanto una baja actividad.

Los soportes de carbono para su uso en la presente invención están disponibles en diferentes fuentes. A continuación se proporciona un listado de algunos de los carbonos activados que se pueden usar con esta invención: Darco G-60 Spec y Darco X (ICI-America, Wilmington, DE); Norit SG Extra, Norit EN4, Norit EXW, Norit A, Norit Ultra-C, Norit ACX, y Norit 4 X malla 14 (Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); GI-9615, VG-8408, VG-8590, NB-9377, XZ, NW, y JV (Barnebey-Cheney, Columbus, OH); BL Pulv., PWA Pulv., Calgon C 450, y PCB Fines (Pittsburgh Activated Carbon, Div. of Calgon Corporation, Pittsburgh, PA); P-100 (No. Amer. Carbon, Inc., Columbus, OH); Nuchar CN, Nuchar C-1000 N, Nuchar C-190 A, Nuchar C-115 A, y Nuchar SA-30 (Westvaco Corp., Carbon Department, Covington, Virginia); Code 1551 (Baker y Adamson, Division of Allied Amer. Norit Co., Inc., Jacksonville, FL); Grade 235, Grade 337, Grade 517, y Grade 256 (Witco Chemical Corp., Activated Carbon Div., Nueva York, NY); Columbia SXAC (Union Carbide New York, NY) y CP-117 (Engelhard Corp., Iselin, NJ).

Los catalizadores preferentemente se preparan depositando en primer lugar un compuesto de coordinación que comprende una sal de Fe o Co y ligandos que contienen nitrógeno. Se puede usar cualquiera de una amplia variedad de ligandos. El requisito principal para el ligando es que se someta a pirólisis para producir nitrógeno que está unido a la superficie del carbono para proporcionar una composición de metal de transición/nitrógeno que contribuye a la adsorción y/o reducción del oxígeno molecular. También es deseable que el ligando tenga una afinidad, de hecho, preferentemente, una solubilidad apreciable, en el medio líquido en el que se deposita el complejo de coordinación sobre una estructura carbonada como se describe a continuación.

Los ligandos preferidos para el compuesto de coordinación comprenden porfirinas y derivados de porfirina tales como tetrafenilporfirina. En general, otros ligandos orgánicos ejemplares que contienen nitrógeno comprenden anillos heterocíclicos de cinco o de seis miembros que comprenden nitrógeno. Los ligandos adecuados útiles en la preparación del catalizador incluyen poliacrilonitrilo, ftalocianinas, pirrol, pirroles sustituidos, polipirroles, piridina, piridinas sustituidas, bupiridilos, imidazol, imadazoles sustituidos, pirimidina, pirimidinas sustituidas, acetonitrilo, o-fenilendiaminas, bupiridinas, ligandos Salen, p-fenilendiaminas, y ciclamas. Los ligandos se unen preferentemente a una sal de Fe o Co tal como  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OAC})_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_3$ ,  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ , pentacarbonilo de Fe, dicobaltooctacarbonilo, y similares. Aunque el estado oxidativo de los iones del metal de transición no es crítico, se cree que para reducir una especie en la superficie del carbono puede ser eficaz un complejo de coordinación que comprenda un ion de un metal de transición en estado de oxidación relativamente bajo, por ejemplo,  $\text{Fe}^{+2}$ , que da

lugar a una unión más fuerte entre el metal y la superficie.

Para depositar el compuesto de coordinación sobre el soporte de carbono, se prepara una suspensión que comprende un soporte de carbono en forma de partículas y el compuesto de coordinación en un medio adecuado, y preferentemente agitado durante un tiempo suficiente para la adsorción del compuesto de coordinación sobre la superficie de carbono. Por ejemplo, se puede preparar una suspensión en un disolvente orgánico polar tal como acetona, acetonitrilo, etanol, metanol, tetrahidrofurano, metiletilcetona, metilisobutilcetona, isopropanol, y dimetilformamida que contiene carbono en forma de partículas en una proporción de entre 5 aproximadamente y 20 g/l aproximadamente y un compuesto de coordinación de Fe tal como un haluro de 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina de hierro (III) en una proporción de 1 aproximadamente a 10 g/l aproximadamente, con el carbono y el complejo de coordinación de hierro en proporciones relativas tales que la relación en peso de Fe/C se encuentra en el intervalo de 0,001 aproximadamente a 0,1 aproximadamente, preferentemente de 0,002 aproximadamente a 0,07 aproximadamente, lo más preferentemente de 0,005 aproximadamente a 0,05 aproximadamente. Dicha suspensión se puede agitar en condiciones ambientales hasta que se haya logrado la adsorción del compuesto de coordinación sobre la superficie de carbono. En condiciones ambientales en acetona, por ejemplo, la adsorción normalmente requiere al menos 10 horas aproximadamente, más habitualmente de 24 aproximadamente a 72 horas aproximadamente, lo más habitualmente de 36 aproximadamente a 48 horas aproximadamente. Después de conseguir la adsorción los sólidos se filtran del medio y se secan, convenientemente al vacío. (Las sales de 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina de hierro en lo sucesivo a veces se denominan "FeTPP" que está previsto que sea genérico tanto para sales férricas como ferrosas y con contraiones distintos a haluros. No obstante, en los ejemplos de trabajo, se pretende que se refieran específicamente a la sal  $\text{FeCl}_3$ ).

El precursor catalítico obtenido en la etapa de adsorción se somete a pirólisis para producir el catalizador redox de Fe/N o Co/N sobre carbono. La pirólisis se realiza en atmósfera inerte o reductora a una temperatura de al menos 600 °C aproximadamente, preferentemente entre 600 °C aproximadamente y 1000 °C aproximadamente, más preferentemente de 800 °C aproximadamente. El carbono en forma de partículas que lleva el complejo de Fe o Co y sus productos de pirólisis preferentemente se somete a dichas condiciones de pirólisis durante un periodo de al menos 60 minutos aproximadamente, más preferentemente de 80 aproximadamente a 150 minutos aproximadamente, incluso más preferentemente de entre 100 aproximadamente y 140 minutos aproximadamente.

Después de la pirólisis, el metal y el nitrógeno pueden estar unidos químicamente al soporte o atrapados en los poros, la película u otra microestructura superficial que fije eficazmente a la superficie tanto el metal como el nitrógeno. Cuando el metal y el hidrógeno están químicamente unidos a la superficie del carbono, cada uno de ellos puede estar directamente unido al soporte de carbono, o el nitrógeno puede estar unido a Fe o Co que está unido al soporte, o viceversa. Independientemente de la estructura química exacta, se cree que la composición de metal y nitrógeno unidos funciona como fase activa del metal de transición que promueve la reducción de oxígeno. En general, se entiende que el metal y el nitrógeno se encuentran presentes en forma de complejo que comprende nitruros metálicos, carburos metálicos, óxidos metálicos, nitruro-carburos, etc. Ya sea sirviendo como fase activa y/o promoviendo la actividad en otros sitios, la composición del metal de transición/nitrógeno obtenida por pirólisis puede comprender una o más de dichas especies. Independientemente de las relaciones precisas de superficie/actividad, la formación pirolítica de esta composición da lugar a la creación de sitios activos que se ha demostrado son más eficaces para la reducción de oxígeno que el soporte de carbono solo. Cuando se usa un soporte de carbono en forma de partículas poroso, se ha comprobado que la composición del metal de transición/nitrógeno unidos esencialmente se distribuye de forma homogénea a lo largo de la partícula de carbono, no concentrada simplemente en la superficie geométrica. La superficie de la estructura de carbono está esencialmente desprovista de toda partícula de metal de transición discreta que tenga una dimensión principal mayor a 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

La composición de metal de transición/nitrógeno preferentemente comprende al menos el 0,2 % aproximadamente, preferentemente entre el 0,4 % aproximadamente y el 15 % en peso aproximadamente del catalizador. El hierro, cobalto, o (Fe + Co) de la fase activa de metal de transición/nitrógeno se encuentra unida al soporte de carbono en una proporción de al menos un 0,1 % en peso aproximadamente, más preferentemente entre el 0,1 % aproximadamente y el 10 % en peso aproximadamente, más preferentemente entre el 0,25 % aproximadamente y el 7 % en peso aproximadamente, lo más preferentemente entre el 0,5 % aproximadamente y el 5 % en peso aproximadamente, en base al soporte de carbono modificado de esta manera. Bajo las mismas condiciones, el nitrógeno de la composición del metal de transición/nitrógeno se encuentra unido al carbono en una proporción del 0,01 % en peso aproximadamente, preferentemente del 0,01 % aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente, más preferentemente del 0,1 % aproximadamente al 7 % en peso aproximadamente, lo más preferentemente entre el 1 % aproximadamente y el 5 % en peso aproximadamente. En general, la relación de Fe, Co o (Fe + Co) a N en el complejo de metal de transición/nitrógeno se encuentra entre 1:4 aproximadamente y 3:1 aproximadamente.

El análisis del complejo del metal de transición/nitrógeno mediante espectroscopía Mössbauer indica una estructura compleja de la composición del metal de transición/nitrógeno formada durante la pirólisis. En el caso de la pirólisis de un compuesto de coordinación que comprende una sal de hierro con ligandos que contienen nitrógeno orgánico, tal como FeTPP, sobre un soporte de carbono en forma de partículas, una composición global típica del complejo del metal de transición/nitrógeno parece ser esencialmente la siguiente:

Nitruro tipo $\xi$ -Fe <sub>3</sub> N	30-70 % en peso
Hierro superparamagnético	5-20 % en peso
$\alpha$ -hierro	15-25 % en peso
Átomos aislados de hierro	10-20 % en peso

No obstante, también puede haber presentes especies que incluyen carburos de hierro y otros nitruros de hierro. Se cree que tras la pirólisis de los compuestos de coordinación que comprenden cobalto y un ligando que contiene nitrógeno orgánico se forman composiciones similares. Aunque en el presente documento a veces se denomina "fase activa", el producto de pirólisis en realidad puede comprender varias fases sólidas en una microestructura muy compleja. Independientemente de su composición exacta, el producto de la pirólisis en el presente documento se denomina "composición del metal de transición/nitrógeno", o específicamente composición de "Fe/N" o "Co/N".

Opcionalmente, la composición del metal de transición/nitrógeno sobre carbono se puede someter a un lavado ácido antes de su uso como catalizador para la reacción de oxidación. Se ha comprobado que el lavado ácido del catalizador, por ejemplo, con el 0,2 % en peso de ácido clorhídrico, elimina una fracción sustancial del hierro de la superficie del catalizador, pero no tiene un efecto proporcionado sobre la actividad del catalizador.

En la preparación de Fe/N o Co/N sobre catalizadores de carbono de la presente invención se pueden usar otros procedimientos. Por ejemplo, una fuente de Fe o Co, tal como una sal, óxido o hidróxido, se puede someter a pirólisis sobre un soporte de carbono en presencia de una fuente de nitrógeno. Preferentemente, la sal, óxido o hidróxido de Fe o Co se somete a una etapa de reducción antes de la puesta en contacto con la fuente de nitrógeno, o de forma simultánea con ella. La reducción normalmente se realiza a una temperatura en el intervalo de 400 °C aproximadamente a 1000 °C aproximadamente, preferentemente entre 500 °C aproximadamente y 900 °C aproximadamente, lo más preferentemente de 600 °C aproximadamente, en presencia de un gas reductor tal como hidrógeno. Después de la reducción, el precursor de Fe/C se somete a pirólisis en presencia de una fuente de nitrógeno. No es necesario que inicialmente la fuente de nitrógeno esté coordinada al Fe o Co, aunque la unión por coordinación puede surgir accidentalmente al contacto de la sal de Fe o Co con la fuente de nitrógeno en condiciones de pirólisis. De forma ventajosa, una fuente de nitrógeno en fase de vapor se mantiene en contacto con el precursor de Fe/C durante la pirólisis. Las fuentes de nitrógeno en fase de vapor adecuadas incluyen compuestos seleccionados del grupo que consiste en amoníaco, aminas volátiles, y nitrilos volátiles. Las fuentes de nitrógeno en fase vapor preferidas incluyen compuestos seleccionados del grupo que consiste en amoníaco, etilendiamina, isopropilamina, dimetilamina, acetonitrilo y propionitrilo.

La pirólisis se realiza a una temperatura de entre 400 °C aproximadamente y 1200 °C aproximadamente, preferentemente entre 600 °C aproximadamente y 1100 °C aproximadamente, lo más preferentemente a 1000 °C aproximadamente. En esta realización, es importante mantener un suministro adecuado de la fuente de nitrógeno en fase de vapor en contacto con el soporte de carbono para reponer lo que haya reaccionado durante la pirólisis. Se puede garantizar un suministro adecuado de la fuente de nitrógeno, y se puede promover una transferencia de masa de nitrógeno a la superficie de carbono, al pasar una corriente de la fuente de nitrógeno en fase de vapor a través de la zona de pirólisis mientras se mantiene la zona en condiciones de pirólisis y esencialmente libre de gases oxidantes.

Para la producción del catalizador de Fe/N o Co/N sobre carbono se pueden usar otros procedimientos adicionales. Por ejemplo, se puede depositar una sal de hierro o de cobalto que comprende un anión que contiene nitrógeno sobre un soporte de carbono y a continuación se puede someter a pirólisis. Las sales que se pueden usar en ese procedimiento incluyen sales de cianuro y aminoácidos. No obstante, para proporcionar un suministro adecuado de nitrógeno, la pirólisis se debe realizar en una atmósfera en la que se mantenga una presión parcial sustancial de la fuente de nitrógeno. De lo contrario, la volatilización de los compuestos de nitrógeno de la superficie de carbono en condiciones de pirólisis no dejará suficiente fuente de nitrógeno sobre la superficie para crear la concentración de sitios activos que se desea para la reducción catalítica del oxígeno. En otro procedimiento más, el metal y el nitrógeno se pueden depositar catiónicamente sobre una superficie de carbono, o se pueden depositar catiónicamente metal, nitrógeno y carbono sobre un soporte inerte.

Se ha demostrado que los catalizadores que comprenden una composición de metal de transición/nitrógeno unidos a un soporte de carbono presentan una mejora sustancial en la eficacia para la reducción del oxígeno molecular en comparación con el soporte de carbono solo. Esto se puede demostrar sometiendo al catalizador a reducción voltamétrica cíclica de oxígeno. Por ejemplo, cuando se realiza una voltametría cíclica durante la reducción de oxígeno molecular en un medio electrolítico que consiste en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 M, un catalizador preparado a partir de Fe (III)/tetrafenilporfirina sobre carbono normalmente presenta una mayor corriente de reducción con respecto al soporte de carbono sin tratar en las condiciones de referencia, en el que el catalizador sirve como electrodo que completa un ciclo en el intervalo de +0,5 a +0,1 V frente a un electrodo de Ag/AgCl.

Para su uso en reacciones tales como la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina), el catalizador redox preferentemente además comprende un metal noble depositado sobre el soporte de carbono modificado con Fe/N y/o Co/N. En este caso, la formación de la composición de Fe/N y/o Co/N se cree que no solo proporciona sitios activos para la reducción de oxígeno, sino que además proporciona un

soporte de carbono modificado para una fase activa adicional que comprende un metal noble que cataliza la transferencia de electrones desde un sustrato orgánico a oxidar. Se ha comprobado que el Fe/N y/o Co/N sobre carbono, o de hecho un catalizador de carbono solo, es eficaz para la escisión oxidativa selectiva de uno de los dos sustituyentes carboximetilo del sustrato ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, en el que se cree que los sitios de carbono catalizan la transferencia de electrones desde la molécula sustrato. No obstante, ni el carbono no modificado ni el carbono modificado son un catalizador completamente satisfactorio para la oxidación posterior de los dos subproductos C<sub>1</sub> de la escisión oxidativa, es decir, el formaldehído y el ácido fórmico. El carbono solo tiene muy poca actividad para catalizar la oxidación de compuestos C<sub>1</sub>. El catalizador de carbono modificado con Fe/N o Co/N ha demostrado ciertas mejoras para este fin frente al carbono solo, pero aún puede no ser tan activo como se desea. A menos que el formaldehído se extrajera eficazmente de la zona de reacción, tiende a reaccionar con la N-fosfonometil(glicina) para producir un subproducto no deseado, la N-metil-N-fosfonometil(glicina) ("NMG"), reduciendo así el rendimiento, reduciendo la productividad, y comprometiendo la calidad del producto.

Cuando el catalizador comprende un metal noble sobre un soporte modificado que comprende Fe/N y/o Co/N sobre carbono, no solo ha demostrado ser eficaz para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina), sino que también ha demostrado ser altamente eficaz en la oxidación de compuestos orgánicos que no son fácilmente susceptibles a la oxidación en presencia del Fe/N o Co/N sobre carbono solo, en particular el formaldehído producido como subproducto de la escisión oxidativa del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Además se ha demostrado que nuevos catalizadores que comprenden un metal noble sobre Fe/N/carbono o Co/N/carbono promueven la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina) a unas velocidades y una productividad muy mejoradas sobre las velocidades que se pueden conseguir con los catalizadores, por lo demás muy deseables, descritos en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133. No obstante, la velocidad relativa de sobre-oxidación, es decir, la oxidación de la N-fosfonometil(glicina) producto a ácido aminometilfosfónico, es baja, de forma que la mezcla de la reacción de oxidación tiene un bajo contenido de ácido aminometilfosfónico además de un bajo contenido en N-metil-N-fosfonometil(glicina). Así se pueden obtener altos rendimientos y una alta calidad del producto de N-fosfonometil(glicina).

En la preparación de los nuevos catalizadores, es importante que la fase activa de Fe/N y/o Co/N se deposite antes de la deposición del metal noble, y antes de la deposición de cualquier promotor que se alee o se asocie al metal noble. Si el metal noble se deposita en primer lugar, los procedimientos descritos anteriormente para la deposición de la fase activa de Fe/N o Co/N tienden a envenenar o desactivar de otra forma la fase del metal noble.

El metal noble preferentemente es un metal del grupo del platino tal como platino, paladio, rodio, iridio, osmio, rutenio o sus combinaciones. Debido a que el platino es para muchos fines el metal noble más preferido, la siguiente descripción se refiere principalmente a realizaciones que usan platino. No obstante, se debe entender que la misma descripción es aplicable de forma general a otros metales nobles y sus combinaciones. También se debe entender que el término "metal noble" como se usa en el presente documento significa el metal noble en su estado elemental así como el metal noble en cualquiera de sus diversos estados de oxidación.

Como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133, grupos funcionales que contienen oxígeno (por ejemplo, ácidos carboxílicos, éteres, alcoholes, aldehídos, lactonas, cetonas, ésteres, óxidos de amina, y amida) en la superficie del soporte incrementan la lixiviación del metal noble y posiblemente incrementan la sinterización del metal noble durante las reacciones de oxidación en fase líquida, reduciendo así la capacidad del catalizador para oxidar sustratos oxidables, en particular formaldehído durante la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Como se usa en el presente documento, un grupo funcional que contiene oxígeno se encuentra "en la superficie del soporte de carbono" si está unido a un átomo del carbono del soporte y es capaz de interaccionar química o físicamente con composiciones dentro de la mezcla de reacción o con átomos metálicos depositados sobre un soporte modificado.

Muchos de los grupos funcionales que contienen oxígeno que reducen la resistencia de los metales nobles a la lixiviación y el sinterizado y que reducen la actividad del catalizador se desorben del soporte de carbono en forma de monóxido de carbono cuando el catalizador se calienta a alta temperatura (por ejemplo, 900 °C) en una atmósfera inerte (por ejemplo, helio o argón). Así, medir la cantidad de desorción de CO en un catalizador fresco (es decir, un catalizador que no se haya usado anteriormente en una reacción de oxidación en fase líquida) a altas temperaturas es un procedimiento que se puede usar para analizar la superficie del catalizador para predecir la retención de metales nobles y el mantenimiento de la actividad catalítica. Una forma de medir la desorción de CO es usando análisis termogravimétrico con espectroscopía de masas en línea ("TGA-MS"). Preferentemente, no más de 1,2 mmol aproximadamente de monóxido de carbono por gramo de catalizador se desorben del catalizador cuando una muestra seca y fresca del catalizador en atmósfera de helio se somete a una temperatura que se incrementa de 20 °C aproximadamente a 900 °C aproximadamente a 10 °C por minuto aproximadamente, y a continuación se mantiene constante a 900 °C aproximadamente durante 30 minutos aproximadamente. Más preferentemente, se desorben no más de 0,7 mmol aproximadamente de monóxido de carbono por gramo de catalizador fresco en esas condiciones, incluso más preferentemente se desorben no más de 0,5 mmol aproximadamente de monóxido de carbono por gramo de catalizador fresco, y lo más preferentemente se desorben no más de 0,3 mmol aproximadamente de monóxido de carbono por gramo de catalizador fresco. Un catalizador se considera "seco" cuando el catalizador tiene un contenido de humedad inferior al 1 % en peso aproximadamente. Normalmente, un catalizador se puede secar poniéndolo en vacío purgado con N<sub>2</sub> a 25 pulgadas de mercurio (85 kPa)

aproximadamente a una temperatura de 120 °C durante 16 horas aproximadamente.

Medir el número de átomos de oxígeno en la superficie de un soporte catalítico fresco es otro procedimiento que se puede usar para analizar el catalizador con el fin de predecir la retención de metales nobles y el mantenimiento de la actividad catalítica. Por ejemplo, usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se analiza una capa superficial del soporte que tiene un espesor de 50 μm aproximadamente. Actualmente el equipo disponible usado para la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X normalmente tiene una precisión en el intervalo del ±20 %. Normalmente, es adecuada una relación de átomos de carbono a átomos de oxígeno en la superficie (como se mide con el equipo disponible actualmente para espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) de al menos 20:1 aproximadamente (átomos de carbono:átomos de oxígeno). No obstante, preferentemente la relación es de al menos 30:1 aproximadamente, más preferentemente de al menos 40:1 aproximadamente, incluso más preferentemente de al menos 50:1 aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 60:1 aproximadamente. Además, la relación de átomos de oxígeno a átomos metálicos en la superficie (nuevamente, medida mediante el equipo disponible actualmente para espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) preferentemente es inferior a 8:1 aproximadamente (átomos de oxígeno:átomos metálicos). Más preferentemente, la relación es inferior a 7:1 aproximadamente, incluso más preferentemente inferior a 6:1 aproximadamente, y lo más preferentemente inferior a 5:1 aproximadamente.

La concentración del metal noble depositado en la superficie del soporte de carbono modificado puede variar dentro de límites amplios. Preferentemente, se encuentra en el intervalo del 0,5 aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente ( $[\text{masa de metal noble}/\text{masa total del catalizador}] \times 100 \%$ ), más preferentemente del 2,5 % aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente del 3 % aproximadamente al 7,5 % en peso aproximadamente. Si se usan concentraciones inferiores al 0,5 % en peso, el catalizador puede ser ineficaz para la oxidación de ciertos sustratos, por ejemplo, el subproducto formaldehído de la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Por otra parte, a concentraciones superiores al 20 % en peso aproximadamente, tienden a formarse capas y grumos de metal noble. Así, hay un menor número de átomos de metales nobles superficiales por cantidad total de metal noble utilizado. Esto tiende a reducir la actividad del catalizador y es un uso antieconómico del metal noble caro.

La dispersión del metal noble en la superficie del soporte de carbono modificado preferentemente es tal que la concentración de los átomos del metal noble superficial se encuentra entre 10 aproximadamente y 400 μmol/g aproximadamente (μmol de átomos del metal noble superficial por gramo de catalizador), más preferentemente, entre 10 aproximadamente y 150 μmol/g aproximadamente, y lo más preferentemente entre 15 aproximadamente y 100 μmol/g aproximadamente. Esto se puede determinar, por ejemplo, midiendo la quimisorción de H<sub>2</sub> o CO usando un Micromeritics ASAP 2010C (Micromeritics, Norcross, GA) o un Altamira AMI100 (Zeton Altamira, Pittsburgh, PA).

Preferentemente, el metal noble se encuentra en la superficie del soporte de carbono modificado en forma de partículas metálicas. Al menos el 90 % aproximadamente (densidad numérica) de las partículas de metal noble en la superficie del soporte modificado preferentemente tienen entre 0,5 aproximadamente y 35 nm aproximadamente en su dimensión mayor, más preferentemente entre 1 aproximadamente y 20 nm aproximadamente en su dimensión mayor, y lo más preferentemente entre 1,5 aproximadamente y 10 nm aproximadamente en su dimensión mayor. En una realización particularmente preferida, al menos el 80 % aproximadamente de las partículas del metal noble en la superficie del soporte modificado tienen entre 1 aproximadamente y 15 nm aproximadamente en su dimensión mayor, más preferentemente entre 1,5 aproximadamente y 10 nm aproximadamente en su dimensión mayor, y lo más preferentemente entre 1,5 aproximadamente y 7 nm aproximadamente en su dimensión mayor. Si las partículas del metal noble son demasiado pequeñas, hay una tendencia a incrementar la cantidad de lixiviación cuando el catalizador se usa en un entorno que tiende a solubilizar los metales nobles, como es el caso cuando se oxida el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para formar N-fosfonometil(glicina). Por otra parte, a medida que el tamaño de la partícula se incrementa, hay una tendencia a que haya un menor número de átomos superficiales del metal noble por cantidad total de metal noble usado. Como se ha descrito anteriormente, esto tiende a reducir la actividad del catalizador y es un uso antieconómico del metal noble.

Además del metal noble, en la superficie del soporte de carbono modificado puede haber al menos un promotor. Aunque el promotor normalmente se deposita sobre la superficie del soporte de carbono modificado, se pueden usar otras fuentes de promotores (por ejemplo, el propio soporte de carbono puede contener de forma natural un promotor). Un promotor tiende a incrementar la selectividad, actividad, y/o estabilidad del catalizador. Un promotor además puede reducir la lixiviación del metal noble.

El promotor puede ser, por ejemplo, un metal(es) nobl(es) adicional en la superficie del soporte. Por ejemplo, se ha comprobado que el rutenio y el paladio actúan como promotores sobre un catalizador que comprenda platino depositado en una superficie de soporte de carbono. Como alternativa, el promotor(es) puede(n) ser, por ejemplo, un metal seleccionado del grupo que consiste en estaño (Sn), cadmio (Cd), magnesio (Mg), manganeso (Mn), níquel (Ni), aluminio (Al), cobalto (Co), bismuto (Bi), plomo (Pb), titanio (Ti), antimonio (Sb), selenio (Se), hierro (Fe), renio (Re), zinc (Zn), cerio (Ce), circonio (Zr), telurio (Te), y germanio (Ge). Preferentemente, el promotor se selecciona entre el grupo que consiste en bismuto, hierro, estaño, telurio y titanio. En una realización particularmente preferida, el promotor es estaño. En otra realización particularmente preferida, el promotor es hierro. En una realización preferida adicional, el promotor es titanio. En una realización adicional particularmente preferida, el catalizador comprende tanto hierro como estaño. El uso de hierro, estaño, o ambos generalmente (1) reduce la lixiviación del

metal noble para un catalizador usado durante varios ciclos, y (2) tiende a aumentar y/o mantener la actividad del catalizador cuando el catalizador se usa para efectuar la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Los catalizadores que comprenden hierro generalmente son los más preferidos debido a que tienden a tener la mayor actividad y estabilidad con respecto a la oxidación de formaldehído y ácido fórmico.

5 Se debe entender que el promotor es un metal que está aleado o asociado a la fase activa del metal noble. Se entiende que el hierro o el cobalto presentes en o sobre el soporte de carbono como parte de la composición de Fe/N o Co/N pirolítica no actúan como promotores del metal noble para la transferencia de electrones desde el sustrato a oxidar, sino que principalmente constituyen o proporcionan sitios para la transferencia de electrones a una molécula de O<sub>2</sub> a reducir. Como se describe con detalle a continuación, el metal noble con el que se alea o se asocia el promotor normalmente se encuentra presente forma de cristalitas sobre la superficie del carbono, mientras que el Fe o Co de la composición del metal de transición/nitrógeno está asociado o unido más íntimamente a los átomos de carbono del soporte, y distribuido de manera más uniforme a lo largo de las partículas del catalizador.

10 En una realización preferida, el promotor se oxida más fácilmente que el metal noble. Un promotor se "oxida más fácilmente" si tiene un primer potencial de ionización más bajo que el metal noble. Los primeros potenciales de ionización para los elementos son muy conocidos en la técnica y se pueden encontrar, por ejemplo, en el CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida).

15 La cantidad de promotor en la superficie del soporte de carbono modificado (ya sea asociado a la propia superficie del carbono, del metal, o de una de sus combinaciones) puede variar dentro de límites amplios dependiendo, por ejemplo, del metal noble y del promotor usados. Normalmente, el porcentaje en peso del promotor es de al menos el 0,05 % aproximadamente ( $[\text{masa de promotor}/\text{masa total del catalizador}] \times 100 \%$ ). El porcentaje en peso del promotor preferentemente se encuentra entre el 0,05 aproximadamente y el 10 % aproximadamente, más preferentemente entre el 0,1 aproximadamente y el 10 % aproximadamente, incluso más preferentemente entre el 0,1 aproximadamente y el 2 % aproximadamente, y lo más preferentemente entre el 0,2 aproximadamente y el 1,5 % aproximadamente. Cuando el promotor sea estaño, lo más preferentemente es que el porcentaje en peso se encuentre entre el 0,5 aproximadamente y el 1,5 % aproximadamente. Porcentajes en peso de promotor inferiores al 0,05 % en general no promueven la actividad del catalizador sobre un periodo de tiempo prolongado. Por otra parte, concentraciones de promotor superiores al 10 % en peso aproximadamente tienden a reducir la actividad del catalizador.

20 La relación molar de metal noble a promotor también puede variar enormemente, dependiendo, por ejemplo, del metal y del promotor usados. Preferentemente, la relación se encuentra entre 1000:1 aproximadamente y 0,01:1 aproximadamente; más preferentemente entre 150:1 aproximadamente y 0,05:1 aproximadamente; incluso más preferentemente entre 50:1 aproximadamente y 0,05:1 aproximadamente; y lo más preferentemente entre 10:1 aproximadamente y 0,05:1 aproximadamente. Por ejemplo, un catalizador preferido que comprende platino y hierro tiene una relación molar de platino a hierro de 3:1 aproximadamente.

35 En una realización particularmente preferida de esta invención, el metal noble (por ejemplo, Pt) se alea con al menos un promotor (por ejemplo, Sn, Fe, o ambos) para formar partículas de metal aleado. Un catalizador que comprende un metal noble aleado con al menos un promotor tiende a tener todas las ventajas descritas anteriormente con respecto a catalizadores que comprenden un promotor. No obstante, de acuerdo con esta invención se ha comprobado que los catalizadores que comprenden un metal noble aleado con al menos un promotor tienden a exhibir una mayor resistencia a la lixiviación del promotor y aún más estabilidad de un ciclo a otro con respecto a la oxidación de formaldehído y ácido fórmico.

40 El término "aleación" engloba cualquier partícula metálica que comprenda un metal noble y al menos un promotor, independientemente de la forma precisa en la que se disponen los átomos del metal noble y el promotor dentro de la partícula (aunque en general se prefiere que una parte de los átomos del metal noble se encuentren en la superficie de la partícula metálica aleada). La aleación puede ser, por ejemplo, cualquiera de las siguientes:

1. Un compuesto intermetálico. Un compuesto intermetálico es un compuesto que comprende un metal noble y un promotor (por ejemplo, Pt<sub>3</sub>Sn).
2. Una aleación sustitutiva. Una aleación sustitutiva tiene una sola fase continua, independientemente de las concentraciones de los átomos de metal noble y del promotor. Normalmente, una aleación sustitutiva contiene átomos de metal noble y de promotor que son similares en tamaño (por ejemplo, platino o platino y paladio). Las aleaciones sustitutivas también se denominan "aleaciones monofásicas."
3. Una aleación multifásica. Una aleación multifásica es una aleación que contiene al menos dos fases discretas. Dicha aleación puede contener, por ejemplo Pt<sub>3</sub>Sn en una fase, y estaño disuelto en platino en una fase separada.
4. Una aleación segregada. Una aleación segregada es una partícula metálica en la que la estequiometría de las partículas varía con la distancia desde la superficie de la partícula de metal.
5. Una aleación intersticial. Una aleación intersticial es una partícula metálica en la que los átomos de metal noble y de promotor se combinan con átomos no metálicos, tales como boro, carbono, silicio, nitrógeno, fósforo, etc.

Preferentemente al menos el 80 % aproximadamente (densidad numérica) de las partículas de metal aleado tienen entre 0,5 aproximadamente y 35 nm aproximadamente en su dimensión mayor, más preferentemente entre 1 aproximadamente y 20 nm aproximadamente en su dimensión mayor, incluso más preferentemente entre 1 aproximadamente y 15 nm aproximadamente en su dimensión mayor, y lo más preferentemente entre 1,5 aproximadamente y 7 nm aproximadamente en su dimensión mayor.

Las partículas de metal aleado no tienen por qué tener una composición uniforme; las composiciones pueden variar de una partícula a otra, o incluso dentro de las propias partículas. Además, el catalizador adicionalmente puede comprender partículas que consisten en el metal noble solo o el promotor solo. No obstante, se prefiere que la composición de las partículas metálicas sean sustancialmente uniformes de una partícula a otra y dentro de cada partícula, y que se maximice el número de átomos de metales nobles en contacto íntimo con los átomos de promotor. También se prefiere, aunque no es esencial, que la mayoría de los átomos de metales nobles se aleen con un promotor, y más preferentemente que esencialmente todos los átomos de metales nobles se aleen con un promotor. Además se prefiere, aunque no es esencial, que las partículas metálicas aleadas se distribuyan uniformemente en la superficie del soporte de carbono.

Independientemente de si el promotor se alea al metal noble, actualmente se cree que el promotor tiende a oxidarse si el catalizador se expone a un oxidante durante un periodo de tiempo. Por ejemplo, un promotor de estaño elemental tiende a oxidarse para formar Sn(II)O, y el Sn(II)O tiende a oxidarse para formar Sn(IV)O<sub>2</sub>. Esta oxidación se puede producir, por ejemplo, si el catalizador se expone al aire durante más de 1 hora aproximadamente. Aunque no se ha observado que dicha oxidación del promotor tenga un efecto perjudicial significativo sobre la lixiviación del metal noble, la sinterización del metal noble, la actividad del catalizador, o la estabilidad del catalizador, hace más difícil el análisis de la concentración de grupos funcionales perjudiciales que contienen oxígeno en la superficie del soporte de carbono. Por ejemplo, como se ha descrito anteriormente, se puede determinar la concentración de grupos funcionales perjudiciales que contienen oxígeno (es decir, grupos funcionales que contienen oxígeno que reducen la resistencia del metal noble a la lixiviación y la sinterización y que reducen la actividad del catalizador) midiendo (usando, por ejemplo, TGA-MS) la cantidad de CO que se desorbe del catalizador a altas temperaturas en atmósfera inerte. Sin embargo, actualmente se cree que cuando un promotor oxidado está presente en la superficie, los átomos de oxígeno del promotor oxidado tienden a reaccionar con átomos de carbono del soporte a altas temperaturas en atmósfera inerte para producir CO, creando así la ilusión de grupos funcionales más perjudiciales que contienen oxígeno en la superficie del soporte de los que realmente existen. Dichos átomos de oxígeno de un promotor oxidado también pueden interferir con la obtención de una predicción fiable de la lixiviación de metal noble, la sinterización del metal noble, y la actividad del catalizador de la medición simple (mediante, por ejemplo, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) de átomos de oxígeno en la superficie del catalizador.

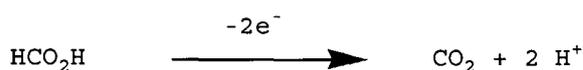
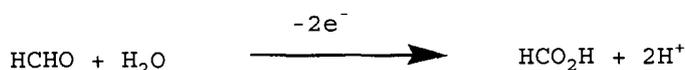
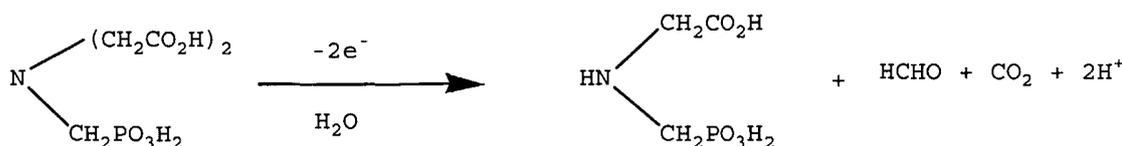
Así, cuando el catalizador comprende al menos un promotor que se ha expuesto a un oxidante y por tanto se ha oxidado (por ejemplo, cuando el catalizador se ha expuesto al aire durante más de 1 hora aproximadamente), se prefiere que el promotor en primer lugar esencialmente se reduzca (eliminando así los átomos de oxígeno del promotor oxidado de la superficie del catalizador) antes de medir la cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno perjudiciales en la superficie del soporte de carbono. Esta reducción preferentemente se consigue calentando el catalizador a una temperatura de 500 °C aproximadamente durante 1 hora aproximadamente en una atmósfera que consiste esencialmente en H<sub>2</sub>. La medición de los grupos funcionales perjudiciales que contienen oxígeno en la superficie preferentemente se realiza (a) después de esta reducción, y (b) antes de que la superficie se esponga a un oxidante después de la reducción. Más preferentemente, la medición se toma inmediatamente después de la reducción.

La concentración preferida de partículas metálicas en la superficie del soporte modificado depende, por ejemplo, del tamaño de las partículas metálicas, del área superficial específica del soporte de carbono, y de la concentración de metal noble sobre el catalizador. Actualmente se cree que, en general, la concentración preferida de partículas metálicas se encuentra entre 3 aproximadamente y 1500 partículas/μm<sup>2</sup> (es decir, número de partículas metálicas por μm<sup>2</sup> de superficie de soporte de carbono) en particular en la que: (a) al menos el 80 % aproximadamente (densidad numérica) de las partículas metálicas se encuentran entre 1,5 aproximadamente y 7 nm aproximadamente para su dimensión mayor, (b) el soporte de carbono tiene un área superficial específica de entre 750 aproximadamente y 2100 m<sup>2</sup>/g aproximadamente (es decir, m<sup>2</sup> de superficie de soporte por gramo de soporte de carbono modificado), y (c) la concentración de metal noble en la superficie del soporte de carbono se encuentra entre el 1 % aproximadamente y el 10 % en peso aproximadamente ([masa de metal noble/masa total del catalizador] × 100 %). En realizaciones más preferidas, se desean intervalos de concentraciones de partículas metálicas y concentraciones de metal noble más estrechas. En una de esas realizaciones, la concentración de partículas metálicas se encuentra entre 15 aproximadamente y 800 partículas/μm<sup>2</sup>, y la concentración de metal noble en la superficie del soporte de carbono se encuentra entre el 2 % aproximadamente y el 10 % en peso aproximadamente. En una realización incluso más preferida, la concentración de partículas metálicas se encuentra entre 15 aproximadamente y 600 partículas/μm<sup>2</sup> aproximadamente, y la concentración de metal noble en la superficie de soporte se encuentra entre el 2 % aproximadamente y el 7,5 % en peso aproximadamente. En la realización más preferida, la concentración de las partículas metálicas se encuentra entre 15 aproximadamente y 400 partículas/μm<sup>2</sup> aproximadamente, y la concentración de metal noble en la superficie de soporte es del 5 % en peso aproximadamente. La concentración de partículas metálicas en la superficie del soporte de carbono modificado se puede medir usando procedimientos conocidos en la técnica.

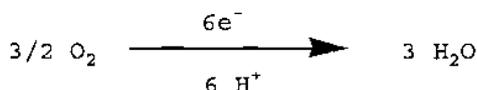
- Los procedimientos usados para depositar el metal noble y/o el promotor sobre el soporte de carbono modificado en general son conocidos en la técnica y se describen en profundidad en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133. Por ejemplo, procedimientos adecuados para la deposición del metal noble y/o del promotor incluyen procedimientos en fase líquida tales como técnicas de deposición por reacción (por ejemplo, deposición mediante reducción de los compuestos metálicos, y deposición mediante hidrólisis de los compuestos metálicos), técnicas de intercambio iónico, impregnación de solución en exceso, e impregnación de humedad incipiente; procedimientos en fase de vapor tal como deposición física y deposición química; precipitación; deposición electroquímica; y deposición sin corriente eléctrica. Véase, en general, Cameron y col., "Carbons as Supports for Precious Metal Catalysts", *Catalysis Today*, 7, 113-137 (1990).
- 5
- 10 Preferentemente, la superficie de soporte de carbono modificado se reduce después de la deposición del metal noble como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133 para producir un catalizador muy reducido caracterizado por la desorción de CO y/o los parámetros de relación superficial de C/O. En particular, la superficie del catalizador se reduce, por ejemplo, calentando la superficie a una temperatura de al menos 400 °C aproximadamente. En especial se prefiere realizar este calentamiento en un entorno no oxidante (por ejemplo, nitrógeno, argón, o helio), incluso más preferentemente mientras se expone el catalizador a un entorno reductor (por ejemplo, un agente reductor en fase gaseosa tal como H<sub>2</sub>, amoníaco o monóxido de carbono). Preferentemente, la superficie se calienta a una temperatura de al menos 500 °C aproximadamente, más preferentemente de 550 °C aproximadamente a 1200 °C aproximadamente, incluso más preferentemente de 550 °C aproximadamente a 900 °C aproximadamente.
- 15
- 20 Es importante señalar que, en realizaciones en las que la superficie del soporte de carbono modificado se reduce después de la deposición del metal noble, opcionalmente es posible preparar el soporte de carbono modificado a una temperatura inferior a las descritas anteriormente. Por ejemplo, cuando el soporte de carbono modificado se prepara depositando en primer lugar un compuesto de coordinación que comprende una sal de Fe o Co y ligandos que contienen nitrógeno como se ha descrito anteriormente, puede ser posible fijar la fase activa de Fe/N o Co/N sobre el soporte de carbono mediante pirólisis a temperaturas inferiores y/o durante periodos más cortos a los descritos anteriormente. Así, un tratamiento a alta temperatura en la reducción de la superficie catalítica después de la deposición del metal noble y/o del promotor, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133 sirve como pirólisis adicional para proporcionar la fase activa de Fe/N o Co/N y la fase activa del metal noble del catalizador.
- 25
- 30 Los catalizadores se pueden usar en una amplia variedad de reacciones redox. En ciertas aplicaciones como se ha mencionado anteriormente, es muy preferible que el catalizador incluya una fase de metal noble. No obstante, las estructuras carbonadas modificadas que comprenden un metal de transición y nitrógeno también son eficaces para la oxidación de una amplia variedad de sustratos orgánicos incluso en ausencia de metal noble. Por ejemplo, las estructuras carbonadas modificadas pueden servir como catalizadores de oxidación en diversos procedimientos de oxidación comerciales tales como la oxidación parcial de hidrocarburos para producir aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. En forma particulada o de aglomerado, el carbono modificado puede constituir un lecho fijo o fluido para oxidaciones en fase gaseosa; en forma de suspensión, el carbono modificado puede servir para catalizar oxidaciones en fase líquida. Se forma ventajosa, los catalizadores, que preferentemente comprenden una fase activa de metal noble sobre un soporte que comprende carbono y una composición de metal de transición/nitrógeno, se usan en reacciones en fase gaseosa tal como alcohol bencílico a benzaldehído, glucosa a ácido glucónico, y diversas oxidaciones de carbohidratos. Ejemplos de reacciones en fase líquida en las que se pueden usar los catalizadores que llevan metales nobles incluyen la oxidación de alcoholes y polioles para formar aldehídos, cetonas, y ácidos (por ejemplo, la oxidación de 2-propanol para formar acetona, y la oxidación del glicerol para formar gliceraldehído, dihidroxiacetona, o ácido glicérico); la oxidación de aldehídos para formar ácidos (por ejemplo, la oxidación de formaldehído para formar ácido fórmico, y la oxidación de furfural para formar ácido 2-furanocarboxílico); la oxidación de aminas terciarias para formar aminas secundarias (por ejemplo, la oxidación de ácido nitrilotriacético ("NTA") para formar ácido iminodiacético ("IDA")); la oxidación de aminas secundarias para formar aminas primarias (por ejemplo, la oxidación de IDA para formar glicina); y la oxidación de diversos ácidos (por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético) para formar dióxido de carbono y agua.
- 35
- 40
- 45
- 50 De acuerdo con la invención, los catalizadores de metales nobles sobre Fe/N/carbono o Co/N/carbono descritos anteriormente se usan en la oxidación catalítica del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-fosfonometil(glicina). El procedimiento comprende la puesta en contacto del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales con un agente oxidante en presencia de un catalizador de oxidación, dicho catalizador de oxidación que comprende un soporte de carbono en forma de partículas que tiene una composición de metal de transición/nitrógeno unidos al soporte de carbono, dicha composición del metal de transición/nitrógeno que comprende un nitruro de hierro o de cobalto, dicho catalizador que comprende dicha composición de metal de transición/nitrógeno en una proporción tal que el Fe, Co o la suma de (Fe + Co) de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye al menos el 0,1 % en peso de dicho catalizador, y el nitrógeno de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye del 0,01 % al 10 % en peso de dicho catalizador.
- 55
- 60 En esta reacción, se ha demostrado que los catalizadores que portan metales nobles mejoran sustancialmente la tasa de conversión en comparación con los catalizadores, por lo demás muy preferidos, descritos en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133.

5 Como se ha indicado anteriormente, la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético da lugar no solo a la formación de N-fosfonometil(glicina) sino también a los subproductos C<sub>1</sub>, formaldehído y ácido fórmico. A medida que se forman los subproductos C<sub>1</sub>, el formaldehído y el ácido fórmico preferentemente se oxidan adicionalmente a monóxido de carbono, evitando así una formación excesiva del subproducto N-metil-N-fosfonometil(glicina). Las reacciones globales involucradas en el procedimiento se consiguen mediante etapas de oxidación y reducción complementarias que se pueden resumir de la forma siguiente:

Reacciones de oxidación



Reacción de reducción



10 Se cree que la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-fosfonometil(glicina) se produce tanto en los sitios del carbono como en los sitios del metal noble del catalizador, mientras que la oxidación del formaldehído a ácido fórmico tiene lugar principalmente sobre el metal noble. La reducción complementaria de oxígeno, que impulsa las reacciones de oxidación, se cree que tiene lugar no solamente en los sitios del metal noble del catalizador, sino también sobre la superficie del carbono que lleva compuestos de Fe/N pirolizados dispersos muy finos que también pueden incluir carbono unido. Esto se ilustra esquemáticamente en la Figura 13 que muestra la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-fosfonometil(glicina) tanto en los sitios del Pt como en otros sitios, la oxidación de formaldehído a ácido fórmico y la posterior oxidación del ácido fórmico a CO<sub>2</sub> y agua que tiene lugar principalmente en los sitios del Pt, y la reducción del oxígeno que se entiende que tiene lugar predominantemente en los sitios del Pt o en los sitios de una fase de Fe/N activa que se había producido por pirólisis de un complejo de FeTPP sobre el soporte de carbono durante la preparación del catalizador. Las reacciones se equilibran mediante transferencia de electrones desde los sitios de oxidación a reducción a través de la masa de la estructura catalítica. Se cree que la presencia de compuestos de Fe/N pirolizados mejora la reacción al suplementar la capacidad del catalizador de reducir el oxígeno.

25 Para comenzar la reacción de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético es preferible cargar el reactor, el reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (es decir, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales), catalizador, y un disolvente en presencia de oxígeno. El disolvente es lo más preferentemente agua, aunque también son adecuados otros disolventes (por ejemplo, ácido acético glacial).

30 La reacción se puede realizar en una amplia variedad de sistemas reactores discontinuos, semi-continuos, y continuos. La configuración del reactor no es crítica. Configuraciones de reactores convencionales adecuadas incluyen, por ejemplo, reactores de tanque agitado, reactores de lecho fijo, reactores de lecho por goteo, reactores de lecho fluidizado, reactores de flujo de burbujas, reactores de flujo pistón y reactores de flujo paralelo. En la publicación de Estados Unidos n.º 2002-0068836-A1 se puede encontrar una descripción en profundidad de sistema reactores adecuados, en particular de sistemas reactores continuos.

35 Cuando se realiza en un sistema reactor continuo, el tiempo de residencia en la zona de reacción puede variar enormemente dependiendo del catalizador específico y de las condiciones empleadas. Normalmente, el tiempo de residencia puede variar en el intervalo de entre 3 aproximadamente y 120 minutos aproximadamente.

Preferentemente, el tiempo de residencia se encuentra entre 5 aproximadamente y 90 minutos aproximadamente, y más preferentemente entre 5 aproximadamente y 60 minutos aproximadamente. Cuando se realiza en un reactor discontinuo, el tiempo de reacción normalmente varía en el intervalo de entre 15 aproximadamente y 120 minutos aproximadamente. Preferentemente, el tiempo de reacción se encuentra entre 20 aproximadamente y 90 minutos aproximadamente, y más preferentemente entre 30 aproximadamente y 60 minutos aproximadamente.

En un sentido amplio, la reacción de oxidación se puede poner en práctica de acuerdo con la presente invención en un amplio intervalo de temperaturas, y a presiones que oscilan entre presión subatmosférica y superatmosférica. El uso de condiciones suaves (por ejemplo, temperatura ambiente y presión atmosférica) tiene ventajas comerciales obvias en el sentido de que se pueden usar equipos más baratos. No obstante, el trabajo a temperaturas superiores y presiones superatmosféricas, aunque incrementa los costes de la planta, tienden a mejorar la transferencia de fase entre la fase líquida y la fase gaseosa e incrementar la velocidad de la reacción de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético.

Preferentemente, la reacción del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético se realiza a una temperatura de entre 20 °C aproximadamente y 180 °C aproximadamente, más preferentemente entre 50 °C aproximadamente y 140 °C aproximadamente, y lo más preferentemente entre 80 °C aproximadamente y 110 °C aproximadamente. A temperaturas superiores a 180 °C aproximadamente, los materiales en bruto tienden a comenzar a descomponerse lentamente.

La presión usada durante la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en general depende de la temperatura usada. Preferentemente, la presión es suficiente para impedir que la mezcla de reacción entre en ebullición. Si como fuente de oxígeno se usa un gas que contiene oxígeno, preferentemente la presión también es adecuada para provocar que el oxígeno se disuelva en la mezcla de reacción a una velocidad suficiente de manera que la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético no se encuentre limitada debido a un suministro inadecuado de oxígeno. La presión preferentemente es al menos igual a presión atmosférica. Más preferentemente, la presión parcial de oxígeno se encuentra entre 207 kPa (30 psig) aproximadamente y 3447 kPa (500 psig) aproximadamente, y lo más preferentemente entre 207 kPa (30 psig) aproximadamente y 896 kPa (130 psig) aproximadamente.

La concentración de catalizador preferentemente se encuentra entre el 0,1 % aproximadamente y el 10 % en peso aproximadamente ( $[\text{masa del catalizador}/\text{masa de reacción total}] \times 100 \%$ ). Más preferentemente, la concentración de catalizador preferentemente se encuentra entre el 0,2 % aproximadamente y el 5 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente entre el 0,3 % aproximadamente y el 1,5 % en peso aproximadamente. Concentraciones superiores al 10 % en peso aproximadamente son difíciles de filtrar. Por otra parte, concentraciones inferiores al 0,1 % en peso aproximadamente tienden a producir velocidades de reacción inaceptablemente bajas.

La concentración del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en la corriente de alimentación no es crítica. Se prefiere el uso de una solución saturada del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en agua, aunque para comodidad de la operación, el procedimiento también se puede realizar a concentraciones inferiores o superiores de reactivo del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en la corriente de alimentación. Si el catalizador se encuentra presente en la mezcla de reacción en forma finamente dividida, se prefiere el uso de una concentración de reactivos tal que el producto N-fosfonometil(glicina) permanezca en solución de manera que el catalizador se pueda recuperar para su reutilización, por ejemplo, mediante filtración. Por otra parte, mayores concentraciones tienden a incrementar el rendimiento del reactor.

Se debe reconocer que, en lo que respecta a muchos procedimientos puestos en práctica habitualmente a nivel comercial, esta invención permite el uso de mayores temperaturas y mayores concentraciones de reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para preparar N-fosfonometil(glicina) mientras se minimiza la formación de subproductos. En los procedimientos puestos en práctica habitualmente a nivel comercial, el uso de un catalizador exclusivamente carbonado es económicamente beneficioso al minimizar la formación del subproducto NMG formado mediante la reacción de N-fosfonometil(glicina) con el subproducto formaldehído. Con estos procedimientos y catalizadores, normalmente se usan temperaturas de entre 60 °C aproximadamente y 90 °C aproximadamente y concentraciones de reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético inferiores al 9,0 % en peso aproximadamente ( $[\text{masa del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético}/\text{masa de reacción total}] \times 100 \%$ ) para conseguir rendimientos rentables y minimizar la generación de residuos. A estas temperaturas, la solubilidad máxima de la N-fosfonometil(glicina) es inferior al 6,5 % aproximadamente. No obstante, con el catalizador de oxidación y el procedimiento de reacción de esta invención, se han minimizado la pérdida de metales nobles en el catalizador y la desactivación catalítica y el formaldehído se oxida más eficazmente, permitiendo así temperaturas de reacción de hasta 180 °C o superior con soluciones del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético y suspensiones del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. El uso de mayores temperaturas y concentraciones superiores en el reactor permite incrementar el rendimiento del reactor, reduce la cantidad de agua que se debe extraer antes del aislamiento de la N-fosfonometil(glicina) sólida, y reduce el coste de fabricación de la N-fosfonometil(glicina). Así, esta invención proporciona beneficios económicos frente a muchos procedimientos puestos en práctica habitualmente a nivel comercial.

Normalmente, se puede usar una concentración de reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de hasta el 50 %

en peso aproximadamente ( $[\text{masa del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético}/\text{masa de reacción total}] \times 100 \%$ ) (en especial a una temperatura de reacción de entre 20 °C aproximadamente y 180 °C aproximadamente. Preferentemente, se usa una concentración de reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de hasta el 25 % en peso aproximadamente (en particular a una temperatura de reacción de entre 60 °C aproximadamente y 150 °C aproximadamente). Más preferentemente, se usa una concentración de reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de entre el 12 % aproximadamente y el 18 % en peso aproximadamente (en particular a una temperatura de reacción de entre 100 °C aproximadamente y 130 °C aproximadamente). Se pueden usar concentraciones de reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético inferiores al 12 % en peso, pero su uso es menos económico debido a que se produce menos N-fosfonometil(glicina) producto en cada ciclo del reactor y se debe extraer más agua y usar más energía por unidad de N-fosfonometil(glicina) producto producida. Temperaturas inferiores (es decir, temperaturas inferiores a 100 °C) con frecuencia tienden a ser menos ventajosas debido a que a esas temperaturas se reduce la solubilidad tanto del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético como de la N-fosfonometil(glicina) producto.

La fuente de oxígeno para la reacción de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético puede ser cualquier gas que contenga oxígeno o un líquido que comprenda oxígeno disuelto. Preferentemente, la fuente de oxígeno es un gas que contiene oxígeno. Como se usa en el presente documento, un "gas que contiene oxígeno" es cualquier mezcla gaseosa que comprenda oxígeno molecular que opcionalmente puede comprender uno o más diluyentes que no son reactivos con el oxígeno o con el reactivo o el producto en las condiciones de reacción. Ejemplos de dichos gases son el aire, oxígeno molecular puro, oxígeno molecular diluido con helio, argón, nitrógeno u otros gases no oxidantes. Por razones económicas, la fuente de oxígeno lo más preferentemente es aire u oxígeno molecular puro.

El oxígeno se puede introducir mediante cualquier medio convencional en el medio de reacción de forma que mantenga la concentración de oxígeno disuelto en la mezcla de reacción a un nivel deseado. Si se usa un gas que contiene oxígeno, preferentemente se introduce en el medio de reacción de forma que maximice el contacto del gas con la solución de reacción. Dicho contacto se puede obtener, por ejemplo, dispersando el gas a través de un difusor tal como una frita porosa de vidrio o mediante agitación, vibración, u otros procedimientos conocidos por los expertos en la materia.

La velocidad de alimentación de oxígeno preferentemente es tal que la velocidad de la reacción de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético no se encuentra limitada por el suministro de oxígeno. No obstante, si la concentración de oxígeno disuelto es demasiado elevada, la superficie del catalizador tiende a oxidarse de forma perjudicial, que a su vez, tiende a producir más lixiviación y una menor actividad del formaldehído (lo que a su vez da lugar a que se produzca más NMG).

En general, se prefiere el uso de una velocidad de alimentación de oxígeno tal que se utilice al menos el 40 % aproximadamente del oxígeno. Más preferentemente, la velocidad de alimentación de oxígeno es tal que se utiliza al menos el 60 % aproximadamente del oxígeno. Incluso más preferentemente, la velocidad de alimentación del oxígeno es tal que se utiliza al menos el 80 % aproximadamente del oxígeno. Lo más preferentemente, la velocidad es tal que se utiliza al menos el 90 % aproximadamente del oxígeno. Como se usa en el presente documento, el porcentaje de oxígeno utilizado equivale:  $(\text{velocidad de consumo de oxígeno total}/\text{velocidad de alimentación del oxígeno}) \times 100 \%$ . El término "velocidad de consumo de oxígeno total" significa la suma de: (i) la velocidad de consumo de oxígeno ("R<sub>i</sub>") de la reacción de oxidación del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético para formar el producto N-fosfonometil(glicina) y formaldehído, (ii) la velocidad de consumo de oxígeno ("R<sub>ii</sub>") de la reacción de oxidación de formaldehído para formar ácido fórmico, y (iii) la velocidad de consumo de oxígeno ("R<sub>iii</sub>") de la reacción de oxidación del ácido fórmico para formar dióxido de carbono y agua.

En una realización de esta invención, el oxígeno se introduce en el reactor como se ha descrito anteriormente hasta que el grueso del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético se haya oxidado, y a continuación se usa una menor velocidad de alimentación de oxígeno. Esta menor velocidad de alimentación preferentemente se usa después de que el 75 % aproximadamente del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético se haya consumido. Más preferentemente, la menor velocidad de alimentación se usa después de que el 80 % aproximadamente del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético se haya consumido. La menor velocidad de alimentación se puede conseguir purgando el reactor con aire, preferentemente a un caudal volumétrico de alimentación que no sea superior al caudal volumétrico al cual se introdujo el oxígeno molecular puro antes de la purga con aire. La menor velocidad de alimentación del oxígeno preferentemente se mantiene durante un periodo de entre 2 aproximadamente y 40 minutos aproximadamente, más preferentemente entre 5 aproximadamente y 20 minutos aproximadamente, y lo más preferentemente entre 5 aproximadamente y 15 minutos aproximadamente. A pesar de que el oxígeno se introduce a una menor velocidad, la temperatura preferentemente se mantiene a la misma temperatura o a una temperatura inferior a la temperatura a la cual se realiza la reacción antes de la purga con aire. Asimismo, la presión se mantiene a la misma presión o a una presión inferior a la presión a la cual se realiza la reacción antes de la purga con aire. El uso de una menor velocidad de alimentación de oxígeno cerca del final de la reacción del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético tiende a reducir la cantidad de formaldehído residual presente en la solución de reacción sin producir cantidades perjudiciales de ácido aminometilfosfónico mediante la oxidación de la N-fosfonometil(glicina) producto.

Si se mantiene o se introduce en la solución de reacción el agente reductor de sacrificio, se pueden observar menores pérdidas de metal noble con esta invención. Los agentes reductores adecuados incluyen formaldehído, ácido fórmico, y acetaldehído. Lo más preferentemente, se usan ácido fórmico, formaldehído, o sus mezclas. Los experimentos realizados de acuerdo con esta invención indican que si a la solución de reacción se le añaden pequeñas cantidades de ácido fórmico, formaldehído, o una de sus combinaciones, el catalizador preferentemente efectuará la oxidación del ácido fórmico o del formaldehído antes de que efectúe la oxidación del reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, y posteriormente será más activo al efectuar la oxidación del ácido fórmico y el formaldehído durante la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Preferentemente, se añade entre el 0,01 % aproximadamente y el 5,0 % en peso aproximadamente ([masa de ácido fórmico, formaldehído, o una de sus combinaciones/masa de reacción total] x 100 %) de agente reductor de sacrificio, más preferentemente se añade entre el 0,01 % aproximadamente y el 3,0 % en peso aproximadamente de agente reductor de sacrificio, y lo más preferentemente se añade entre el 0,01 % aproximadamente y el 1,0 % aproximadamente de agente reductor de sacrificio.

En una realización preferida, el formaldehído y el ácido fórmico sin reaccionar se vuelven a recircular a la mezcla de reacción para su uso en ciclos posteriores. En este caso, la corriente recirculada también se puede usar para solubilizar el reactivo ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en ciclos posteriores.

Normalmente, la concentración de N-fosfonometil(glicina) en la mezcla producto puede ser de hasta el 40 % en peso o superior. Preferentemente, la concentración de N-fosfonometil(glicina) se encuentra entre el 5 % aproximadamente y el 40 % en peso aproximadamente, más preferentemente entre el 8 % aproximadamente y el 30 % en peso aproximadamente, incluso más preferentemente entre el 9 % aproximadamente y el 15 % en peso aproximadamente. Las concentraciones de formaldehído en la mezcla producto normalmente son inferiores al 0,5 % en peso aproximadamente, más preferentemente inferiores al 0,3 % en peso aproximadamente, e incluso más preferentemente inferiores al 0,15 % en peso aproximadamente.

Después de la oxidación, el catalizador preferentemente se separa posteriormente de la mezcla producto mediante filtración. A continuación se puede aislar la N-fosfonometil(glicina) producto mediante precipitación, por ejemplo, mediante evaporación de una parte del agua y refrigeración.

Se debe reconocer que el catalizador tiene la capacidad de poderse reutilizar durante varios ciclos, dependiendo de cuán oxidada se vuelva su superficie con el uso. Incluso después de que el catalizador se oxide mucho, se puede reutilizar mediante su reactivación. Para reactivar un catalizador que tiene una superficie muy oxidada, preferentemente en primer lugar se lava su superficie para extraer los componentes orgánicos de la superficie. A continuación preferentemente se reduce de la misma forma en la que se reduce un catalizador después de que el metal noble se deposite sobre la superficie del soporte, como se ha descrito anteriormente.

Además de su función como catalizador para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético y otros sustratos con oxígeno molecular, los catalizadores se pueden usar como materiales de electrodo en reacciones electrocatalíticas, que se pueden producir sobre carbono a potenciales inferiores o iguales a 0,6 V aproximadamente frente a un electrodo de Ag/AgCl, que incluye la oxidación electrocatalítica del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-fosfonometil(glicina), y otros sustratos de oxidación en fase líquida como se ha descrito anteriormente. En la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, es muy deseable, sino esencial, que el catalizador incluya un metal noble depositado sobre un soporte modificado por la presencia de una composición de metal de transición/nitrógeno del tipo descrita en el presente documento. La alta dispersión de sitios activos sobre la superficie del carbono proporciona una reactividad muy elevada y promueve reacciones catalíticas rápidas.

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren y expliquen adicionalmente la presente invención. Esta invención, por tanto, no debe limitarse a cualquiera de los detalles de estos ejemplos.

### **Ejemplo 1**

Un catalizador de carbono en forma de partículas designado MC-10 (8 g) preparado de acuerdo con Chou, patente de Estados Unidos n° 4.696.772, y cloruro de hierro (III) complejo con tetrafenilporfirina (FeTPP) (2 g) se agitaron en acetona (400 ml) con agitación continuada durante 48 horas. Los sólidos se separaron de la suspensión por filtración y los sólidos filtrados se sometieron a pirólisis a 800 °C durante 2 horas bajo un flujo constante de argón. El análisis de los metales del producto de pirólisis reveló que el contenido de Fe de los sólidos era del 1,1 % en peso.

Una muestra (5 mg) del producto de pirólisis Fe/N/carbono designado FeTPP/MC-10 se suspendió en una solución de ácido ortofosfórico 0,1 M (100 ml) a 70 °C y la suspensión se sometió a voltametría cíclica en la reducción de oxígeno molecular utilizando un potenciostato/galvanostato Modelo 273A (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN). El potencial aplicado se varió de 0,5 a 0,1 voltios frente a un electrodo de Ag/AgCl sumergido en la suspensión. La célula de voltametría cíclica incluye un segundo electrodo que comprende un tejido de carbono contra el que se mantuvieron las partículas suspendidas de FeTPP/MC-10 haciendo circular la solución de ácido ortofosfórico a través del tejido. Se burbujeó oxígeno en la suspensión de manera que se puso en contacto suavemente el electrodo de tejido de carbono. Como control, una muestra de catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 no modificado se sometió a voltametría cíclica en condiciones idénticas. Los voltamogramas resultantes se exponen

en la Figura 1.

Al evaluar estos resultados, se puede observar que, con 5 mg de catalizador, una corriente de 105 mA es equivalente a una oxidación completa de 6 electrones del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a una tasa de 30 g de sustrato ácido N-(fosfonometil)iminodiacético/hora-gramo de catalizador.

- 5 Dado que el catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 se ha usado a nivel comercial para la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-(fosfonometil)glicina, proporciona un control razonable para evaluar la capacidad de reducción de oxígeno del catalizador de FeTPP/MC-10 de la invención preparado por pirólisis de FeTPP sobre MC-10. Aunque los voltamogramas cíclicos reflejan cierta capacidad del catalizador MC-10 para la reducción de oxígeno, se obtiene una mejora radical con el catalizador de FeTPP/MC-10 producido de acuerdo con la invención.

### **Ejemplo 2**

- 15 Se preparó un segundo catalizador de Fe/N/carbono de acuerdo con la presente invención como se describe en el Ejemplo 1 excepto por que un soporte de carbono en forma de partículas comercializado bajo la denominación comercial CP-117 (Engelhard Corp., Iselin, NJ) se sustituyó por el catalizador de carbono MC-10 en forma de partículas. El carbono CP-117 modificado designado FeTPP/CP-117 se sometió a voltametría cíclica en la reducción del oxígeno molecular de la forma descrita en el Ejemplo 1. Una vez más se realizó un control usando CP-117 no modificado. Los resultados se exponen en la Figura 2. Cabe señalar que aunque el soporte de carbono CP-117 no modificado es mucho menos activo con respecto a la reducción del oxígeno que el catalizador de carbono en forma de partículas MC-10, el FeTPP/CP-117 que resulta del tratamiento de CP-117 con FeTPP y pirólisis es, sin embargo, muy eficaz para este fin.

### **Ejemplo 3**

- 25 Se preparó un tercer catalizador de Fe/N/carbono mediante deposición de platino (5 % en peso) y un promotor de hierro (0,5 % en peso) sobre el carbono modificado de FeTPP/CP-117 preparado en el Ejemplo 2. La deposición de la fase activa de Pt y del promotor de Fe se realizó de la manera descrita en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133. Este catalizador, designado PtFe/FeTPP/CP-117, también se sometió a voltametría cíclica en la reducción del oxígeno molecular de la forma descrita en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Figura 3.

### **Ejemplo 4**

- 30 Se realizaron experimentos de oxidación comparativos en los que el catalizador de carbono modificado de FeTPP/MC-10 en forma de partículas preparado en el Ejemplo 1 y el catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 no modificado se sometieron a ensayo por separado en catalizar la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-(fosfonometil)glicina. En cada experimento de oxidación, se cargó un 12 % en peso de solución del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (60 g) en agua (440 ml) en un reactor Parr de 1 litro junto con el catalizador a una carga del 0,25 % (1,25 g). La mezcla se calentó a 100 °C y se observó el potencial con una sonda ORP. Se introdujo un flujo de oxígeno molecular gaseoso en la mezcla y también se midió la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases residuales del reactor para determinar la velocidad de oxidación. Se tomaron muestras periódicas de la mezcla de reacción y se analizaron mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) para el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA), N-fosfonometil(glicina) (glifosato), formaldehído (CH<sub>2</sub>O), ácido fórmico (HCO<sub>2</sub>H) y diversas impurezas, incluyendo ácido aminometilfosfónico (AMPA) + ácido N-metilaminometilfosfónico (MAMPA), N-metil-N-(fosfonometil)glicina (NMG), ion fosfato (PO<sub>4</sub>) y ácido imino bis-(metileno)-bis-fosfónico (iminobis). Los resultados de los análisis de HPLC se exponen en la Tabla 1 para el experimento de oxidación usando el catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 no modificado, y en la Tabla 2 para el experimento de oxidación usando el catalizador de carbono modificado de FeTPP/MC-10. Los perfiles comparativos de ORP y del % de CO<sub>2</sub> se ilustran en la Figura 4 y los perfiles comparativos de impurezas se representan gráficamente en la Figura 5.

- 45 Tabla 1: Análisis por HPLC de la oxidación de PMIDA usando catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 no modificado

Experimento	1A	1B	1C
Tiempo de toma de muestras (minutos)	10	36	42
% de GLIFOSATO	1,853	6,13	6,321
% de PMIDA	4,508	0,71	0,00222
% de CH <sub>2</sub> O	0,286	0,876	0,931
% de HCO <sub>2</sub> H	0,075	0,443	0,501
% de AMPA/MAMPA	0,060	0,119	0,272
% de NMG	0,003	0,075	0,060
% de PO <sub>4</sub>	0,010	0,020	0,025
% de IMINOBIS	0,028	0,037	0,037

Tabla 2: Análisis por HPLC de la oxidación de PMIDA usando catalizador de carbono en forma de partículas FeTPP/MC-10 modificado

Experimento	2A	2B	2C	2D
Tiempo de toma de muestras (minutos)	Pre-calentado	8	16	22
% de GLIFOSATO	0,299	3,449	6,79	6,141
% de PMIDA	0,6244	4,414	0,348	0,00328
% de CH <sub>2</sub> O	0,016	0,623	1,215	1,287
% de HCO <sub>2</sub> H	0,025	0,062	0,162	0,174
% de AMPA/MAMPA	0,010	0,006	0,032	0,438
% de NMG	0,002	0,005	0,043	0,039
% de PO <sub>4</sub>	DBNQ	0,003	0,006	0,011
% de IMINOBIS	0,003	0,038	0,041	0,048

5 En base a la curva de desprendimiento de CO<sub>2</sub> de la Figura 4, la velocidad de oxidación del ácido N-  
 (fosfonometil)iminodiacético fue aproximadamente el doble de rápida que para el catalizador de carbono modificado  
 de FeTPP/MC-10 que para el catalizador de carbono MC-10 no modificado. Esto se confirma con los datos de las  
 Tablas 1 y 2. Los datos de las Tablas 1 y 2 también demuestran que el catalizador de carbono modificado de  
 FeTPP/MC-10 además modifica significativamente las relaciones de formaldehído a ácido fórmico. Aunque el  
 10 catalizador modificado con FeTPP/MC-10 produjo mayores niveles de formaldehído que el catalizador de carbono  
 MC-10 no modificado, la cantidad de ácido fórmico producido fue solo aproximadamente la mitad de la producida  
 usando el catalizador de carbono MC-10 no modificado. El nivel de impurezas de N-metil-N-fosfonometil(glicina) se  
 redujo usando el catalizador de carbono FeTPP/MC-10 modificado, posiblemente debido a la baja relación de ácido  
 fórmico a formaldehído y el tiempo más corto del experimento.

### Ejemplo 5

15 Se realizaron experimentos comparativos de la manera descrita en el Ejemplo 4 excepto por que los catalizadores  
 usados fueron el catalizador de carbono en forma de partículas modificado de FeTPP/CP-117 preparado en el  
 Ejemplo 2 y CP-117 no modificado. Los resultados del análisis de HPLC se muestran en las Tablas 3 y 4 a  
 continuación. Los perfiles comparativos de CO<sub>2</sub> y ORP se ilustran la Figura 6. La Figura 7 constituye una  
 20 superposición de los datos representados en la Figura 4 procedentes del Ejemplo 4 y la Figura 6. La Figura 8 es una  
 superposición de la gráfica de los perfiles de impurezas de los experimentos de oxidación comparativos del Ejemplo  
 4, como se toman de la Figura 5, con los perfiles de impurezas de los experimentos de oxidación comparativos de  
 este Ejemplo.

Tabla 3: Análisis por HPLC de la oxidación de PMIDA usando catalizador de carbono en forma de partículas CP-117 no modificado

Experimento	3A	3B	3C
Tiempo de toma de muestras (minutos)	12	182	210
% de GLIFOSATO	0,821	6,147	5,834
% de PMIDA	*Demasiada conc.	0,04963	0,00457
% de CH <sub>2</sub> O	0,092	0,158	0,150
% de HCO <sub>2</sub> H	0,047	1,410	1,411
% de AMPA/MAMPA	0,004	0,100	0,139
% de NMG	0,002	0,232	0,213
% de PO <sub>4</sub>	0,004	0,087	0,088
% de IMINOBIS	0,018	0,033	0,032

25

Tabla 4: Análisis por HPLC de la oxidación de PMIDA usando catalizador de carbono en forma de partículas FeTPP/MC-10 modificado

Experimento	4A	4B	4C
Tiempo de toma de muestras (minutos)	10	15	19
% de GLIFOSATO	5,639	6,401	5,73
% de PMIDA	1,442	0,02187	0,00226
% de CH <sub>2</sub> O	0,899	1,219	1,285
% de HCO <sub>2</sub> H	0,096	0,109	0,109
% de AMPA/MAMPA	0,030	0,434	0,815
% de NMG	0,019	0,025	0,016
% de PO <sub>4</sub>	0,003	0,004	0,006
% de IMINOBIS	0,048	0,052	0,053

Como se muestra en la Figura 8 y en la Tabla 4, los perfiles de impurezas para el catalizador de carbono modificado de FeTPP/CP-117 son muy similares a los del catalizador de carbono modificado de FeTPP/MC-10, en especial con respecto al formaldehído, el ácido fórmico y la N-metil-N-fosfonometil(glicina). Aparece una diferencia en los niveles de ácido aminometilfosfónico (AMPA) + ácido N-metilaminometilfosfónico (MAMPA) en la solución de reacción. Parece que la reacción de oxidación utilizando el catalizador de carbono modificado de FeTPP/CP-117 era tan rápida que el producto N-(fosfonometil)glicina se expuso a la oxidación antes de terminar el ciclo de reacción.

#### **Ejemplo 6**

Se preparó el catalizador de metal de transición/N sobre carbono mediante el tratamiento de carbonos MC-10 y CP-117 con un complejo de coordinación y pirólisis esencialmente de la forma que se ha descrito en los Ejemplos 1 y 2, excepto por que se usó cobalto en lugar de hierro como metal de transición y la tetrametoxifenilporfirina (TMPP) sirvió como ligando en el complejo de coordinación. Se realizaron experimentos de oxidación comparativos del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético usando por separado el catalizador de carbono modificado, designado CoTMPP/MC-10 y CoTMPP/CP-117, y el catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 no modificado esencialmente de la forma descrita en los Ejemplos 4 y 5. En la Figura 9 se representan los perfiles comparativos del ORP y del % de CO<sub>2</sub> en los gases residuales.

#### **Ejemplo 7**

Se preparó un catalizador de carbono CP-117 modificado de la forma descrita en el Ejemplo 2 excepto por que solo se depositó TPP, no un complejo de metal de transición/TPP, sobre la superficie del carbono antes de pirólisis a 800 °C. Se realizaron experimentos comparativos de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético comparando el rendimiento de este catalizador, denominado TPP/CP-117, con el catalizador modificado con FeTPP/CP-117 del Ejemplo 2 y un control en el que se usó catalizador de carbono en forma de partículas CP-117 no modificado. Estos experimentos se realizaron esencialmente de la forma descrita en el Ejemplo 4. En la Figura 10 se representan los perfiles comparativos del porcentaje de CO<sub>2</sub> en el gas residual.

#### **Ejemplo 8**

Se preparó un catalizador modificado con FeTPP/CP-117 de acuerdo con la presente invención esencialmente de la forma descrita en el Ejemplo 2 anterior. El catalizador se lavó en el 0,2 % en peso de ácido clorhídrico (HCl). Los análisis de los metales realizados antes y después del lavado ácido indican una pérdida de metal del 62 al 75 %. Después del lavado ácido, el catalizador modificado con FeTPP/CP-117 se sometió a voltametría cíclica en la reducción de oxígeno molecular usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 a un pH de 1,91. Los voltamogramas resultantes de varias pasadas se exponen en la Figura 11. Los datos electroquímicos muestran una buena corriente para la reducción de oxígeno para el catalizador lavado con ácido, entre 175 y 275 mA. Aunque en lavado ácido produjo una pérdida sustancial de Fe, el catalizador modificado con FeTPP/CP-117 lavado con ácido no sufrió una pérdida proporcional en la actividad para la reducción de oxígeno cuando se compara con los datos electroquímicos generados al someter al catalizador modificado con FeTPP/CP-117 a voltametría cíclica antes del lavado con ácido.

#### **Ejemplo 9**

Se preparó un catalizador de platino sobre carbono promovido con hierro que contiene el 5 % en peso de Pt y el 0,5 % en peso de promotor de Fe depositando Pt y Fe sobre un carbono modificado de FeTPP/CP-117 preparado de la forma del Ejemplo 2. El catalizador se lavó en ácido clorhídrico al 0,2 % en peso (HCl). Las cargas metálicas variaron entre el 5,0 % de Pt y el 1,9 % de Fe antes del lavado ácido al 3,7 % de Pt y el 1,2 % de Fe después del lavado ácido, lo que indica de nuevo una pérdida sustancial de metal. Después del lavado ácido, el catalizador modificado con PtFe/FeTPP/CP-117 se sometió a voltametría cíclica en la reducción de oxígeno molecular usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 a un pH de 1,92. Los voltamogramas resultantes de varias pasadas se exponen en la Figura 12. Los datos electroquímicos muestran una corriente de reducción de O<sub>2</sub> modesta de 50 mA para los dos primeros ciclos que se incrementa hasta 175 mA en ciclos posteriores.

#### **Ejemplo 10**

Un catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 preparado de acuerdo con Chou, patente de Estados Unidos n.º 4.696.772 se modificó suministrando una composición de Fe/N sobre las estructuras carbonadas de acuerdo con el procedimiento descrito de forma general en el Ejemplo 1. Usando el procedimiento de preparación del catalizador de metal noble sobre carbono descrito anteriormente y en la patente de Estados Unidos n.º 6.417.133, se depositaron platino y un promotor de hierro sobre el soporte de carbono MC-10 modificado. El catalizador de carbono de Pt promovido con Fe sobre Fe/N modificado contenía el 5 % en peso aproximadamente de metal noble y el 0,5 % en peso aproximadamente de promotor de Fe. Después de la deposición de Pt y Fe, el catalizador se sometió a pirólisis a 800 °C en el 7 % de H<sub>2</sub> en argón durante 2 horas.

En un reactor de 1 l se cargó una parte del Pt/Fe pirolizado sobre el catalizador de carbono modificado (1,38 g) y una solución acuosa (448 ml) que contiene ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA) (50 g; 10 % en peso). La mezcla cargada se calentó a 100 °C en nitrógeno, tras lo cual se introdujo oxígeno molecular gaseoso en la mezcla a

una velocidad de 2,111 g mol/kg-hora. Se tomó una muestra de la masa de reacción a los 6 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 19 minutos y 22 minutos después del comienzo del flujo de oxígeno. Cada una de estas muestras se analizó para N-fosfonometil(glicina) (glifosato), ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA), formaldehído (CH<sub>2</sub>O), ácido fórmico (HCO<sub>2</sub>H), N-metil-N-fosfonometil (glicina) (NMG), ion fosfato (PO<sub>4</sub>) y ácido aminometilfosfónico (AMPA) + ácido N-metilaminometilfosfónico (MAMPA).

A partir de los datos analíticos, se realizaron cálculos de los compuestos C<sub>1</sub> totales generados entre los sucesivos pares de muestras, los compuestos C<sub>1</sub> totales oxidados entre muestras, el ácido fórmico oxidado entre muestras, el formaldehído oxidado entre muestras, la demanda de oxígeno total entre muestras, la velocidad promedio de consumo de oxígeno entre muestras, la velocidad promedio de oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético entre muestras, la velocidad promedio de oxidación de formaldehído entre muestras, la proporción promedio de CO<sub>2</sub> en los gases residuales del reactor durante la operación entre muestras, la constante de Arrhenius promedio integrada para la oxidación de formaldehído entre muestras, y la constante de Arrhenius promedio integrada para la oxidación de ácido fórmico entre muestras. Los resultados se exponen en la Tabla 5, que también incluye un cálculo de la conclusión del balance de materia de fósforo y nitrógeno entre la segunda (10 minutos) y tercera (15 minutos) muestras, y entre la tercera y cuarta (19 minutos) muestras.

Tabla 5

Promedios para	0- Muestra 1 6 min	Muestra 1-2 10 min	Muestra 2-3 15 min	Muestra 3-4 19 min	Muestra 4-5 22 min	Muestra 5-6 min	Muestra 6-7 min	Hasta ~EP 19 min
Ox. C <sub>1</sub> /gen C <sub>1</sub> (%)	43,01	36,03	59,32	89,33	88086,24	-	-	56,34
Ox HCO <sub>2</sub> H/ox CH <sub>2</sub> O (%)	65,79	62,38	76,33	89,13	141,31	-	-	75,56
O <sub>2</sub> total necesario (gmoles/h)	0,80	0,52	0,83	0,83	0,29	-	-	0,78
rO <sub>2</sub> (gmoles/kg·h)	1,60	1,04	1,65	1,66	0,58	-	-	1,56
r(PMIDA) (gmoles/kg·h)	1,53	1,08	1,39	1,14	0,00	-	0,00	1,36
r(CH <sub>2</sub> O) (gmoles/kg·h)	1,00	0,62	1,08	1,14	0,46	-	-	1,01
r(HCO <sub>2</sub> H) (gmoles/kg·h)	0,6	0,39	0,83	1,02	0,66	-	-	0,76
CO <sub>2</sub> Calc (% en gas residual)	81,11 %	57,94 %	82,96 %	82,65 %	30,12 %	-	-	79,52 %
k(CH <sub>2</sub> O) (1/h)	28,1928	8,4980	10,7479	10,4666	4,9688	-	-	9,2529
k(HCO <sub>2</sub> H) (1/h)	28,6996	9,6943	12,8734	13,2620	8,9875	-	-	9,7643
Balance de P y N (Fuera/Dentro)			97,5989	97,8332	95,2785			95,3597

**Ejemplo 11**

Usando un catalizador preparado de la forma descrita en el Ejemplo 10, se realizó la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-fosfonometil(glicina) de la forma también descrita en el Ejemplo 10 excepto por que la solución de carga acuosa contenía ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en una cantidad de 60 g (12 % en peso) en lugar de 50 g (10 % en peso). La toma de muestras y los cálculos se realizaron de la forma descrita en el Ejemplo 10, dando lugar a los resultados resumidos en la Tabla 6.

Tabla 6

Promedios para	0- Muestra 1 5 min	Muestra 1-2 10 min	Muestra 2-3 15 min	Muestra 3-4 20 min	Muestra 4-5 27 min	Muestra 5-6 min	Muestra 6-7 min	Hasta ~EP 24 min
Ox. C <sub>1</sub> /gen C <sub>1</sub> (%)	31,48	39,66	57,10	84,30	267,18	-	-	56,19
Ox HCO <sub>2</sub> H/CH <sub>2</sub> O ox (%)	60,48	61,14	72,65	90,84	113,71	-	-	75,68

(continuación)

Promedios para	0- Muestra 1 5 min	Muestra 1-2 10 min	Muestra 2-3 15 min	Muestra 3-4 20 min	Muestra 4-5 27 min	Muestra 5-6 min	Muestra 6-7 min	Hasta ~EP 24 min
r(O <sub>2</sub> ) (gmoles/kg·h)	1,45	1,47	1,75	1,90	0,81	-	-	1,49
r(PMIDA) (gmoles/kg·h)	1,57	1,43	1,48	1,37	0,26	-	0,00	1,29
r(CH <sub>2</sub> O) (gmoles/kg·h)	0,82	0,93	1,16	1,27	0,61	-	-	0,96
r(HCO <sub>2</sub> H) (gmoles/kg·h)	0,50	0,57	0,84	1,15	0,69	-	-	0,73
CO <sub>2</sub> Calc (% en gas residual)	75,67 %	75,71 %	86,47 %	92,20 %	42,15 %	-	-	76,49 %
k(CH <sub>2</sub> O) (1/h)	19,4494	10,2145	9,4947	9,2816	5,4317	-	-	7,2092
k(HCO <sub>2</sub> H) (1/h)	27,4077	12,0496	11,2915	12,7952	7,9788	-	-	7,7793
Balance de P y N (Fuera/Dentro)			87,4567	101,2419	99,0351			97,4716

**Ejemplo 12**

- 5 El ácido N-(fosfonometil)iminodiacético se oxidó a N-fosfonometil(glicina) usando un procedimiento como el que se describe en el Ejemplo 11. El catalizador se prepara de la forma descrita en el Ejemplo 10, excepto por que la pirólisis final se realizó a 850 °C en lugar de 800 °C. La toma de muestras y los cálculos se realizaron de la forma descrita en el Ejemplo 10, dando lugar a los resultados resumidos en la Tabla 7.

Tabla 7

Promedios para	0- Muestra 1 5 min	Muestra 1-2 10 min	Muestra 2-3 15 min	Muestra 3-4 20 min	Muestra 4-5 25 min	Muestra 5-6 min	Muestra 6-7 min	Hasta ~EP 22 min
Ox. C <sub>1</sub> /gen C <sub>1</sub> (%)	21,28	26,68	51,57	68,05	962,54	-	-	44,72
Ox HCO <sub>2</sub> H/CH <sub>2</sub> O ox (%)	48,12	45,27	68,92	79,36	137,62	-	-	65,95
O <sub>2</sub> total necesario (gmoles/h)	0,69	0,76	0,90	0,81	0,36	-	-	0,75
r(O <sub>2</sub> ) (gmoles/kg·h)	1,38	1,53	1,81	1,62	0,72	-	-	1,50
r(PMIDA) (gmoles/kg·h)	1,66	1,65	1,60	1,27	0,08	-	0,00	1,41
r(CH <sub>2</sub> O) (gmoles/kg·h)	0,73	0,97	1,19	1,09	0,55	-	-	0,96
r(HCO <sub>2</sub> H) (gmoles/kg·h)	0,35	0,44	0,82	0,87	0,75	-	-	0,63
CO <sub>2</sub> Calc (% en gas residual)	73,29 %	78,28 %	88,95 %	81,35 %	37,37 %	-	-	76,96 %
k(CH <sub>2</sub> O) (1/h)	14,1961	8,4482	7,6563	6,1607	3,4994	-	-	5,7473
k(HCO <sub>2</sub> H) (1/h)	16,6133	7,1583	8,5058	7,2455	6,5757	-	-	5,2814
Balance de P&N (Fuera/Dentro)				102,0112	99,3144			98,3704

10 **Ejemplo comparativo A**

A fin de comparar, se realizó otro experimento de oxidación de la forma descrita en el Ejemplo 11 excepto por que el catalizador usado fue catalizador de carbono en forma de partículas MC-10 no modificado preparado de acuerdo con Chou, patente de Estados Unidos n.º 4.696.772. La toma de muestras y los cálculos se realizaron de la forma descrita en el Ejemplo 10, dando lugar a los resultados resumidos en la Tabla 8.

Tabla 8

Promedios para	0- Muestra 1 5 min	Muestra 1-2 10 min	Muestra 2-3 20 min	Muestra 3-4 26 min	Muestra 4-5 32 min	Muestra 5-6 40 min	Muestra 6-7 min	Hasta ~EP 34 min
Ox. C <sub>1</sub> /gen C <sub>1</sub> (%)	18,80	16,61	42,87	49,98	94,09	205,16	-	43,91
Ox HCO <sub>2</sub> H/CH <sub>2</sub> O ox (%)	40,14	28,08	48,85	54,31	88,91	105,68	-	55,75
O <sub>2</sub> total necesario (gmoles/h)	0,47	0,53	0,54	0,50	0,47	0,28	-	0,51
r(O <sub>2</sub> ) (gmoles/kg·h)	0,94	1,06	1,08	0,99	0,95	0,56	-	1,02
r(PMIDA) (gmoles/kg·h)	1,13	1,21	0,94	0,82	0,63	0,22	0,00	0,91
r(CH <sub>2</sub> O) (gmoles/kg·h)	0,53	0,71	0,82	0,75	0,67	0,42	-	0,72
r(HCO <sub>2</sub> H) (gmoles/kg·h)	0,21	0,20	0,40	0,41	0,59	0,44	-	0,40
CO <sub>2</sub> Calc (% en gas residual)	53,43 %	57,32 %	56,59 %	52,36 %	51,23 %	29,73 %	-	54,56 %
k(CH <sub>2</sub> O) (1/h)	15,7754	9,1884	7,9078	6,5684	5,8229	4,4041	-	6,5437
k(HCO <sub>2</sub> H) (1/h)	12,0122	3,6380	3,4582	2,5195	3,3144	2,4715	-	2,2232
Balance de P&N (Fuera/Dentro)				99,7028	99,2844	100,0640		97,6328

5 Basándose en la comparación de los resultados de este ejemplo con los resultados conseguidos en las reacciones de oxidación catalíticas de los Ejemplos 10 a 12, es evidente que el catalizador es más eficaz para la reducción de oxígeno que un catalizador por lo demás idéntico, en el que el soporte de carbono no se ha modificado para proporcionar una composición de metal de transición/nitrógeno sobre el carbono. Además se puede concluir que el catalizador comprende sitios formados por el tratamiento de pirólisis que son especialmente eficaces para la reducción de oxígeno, y que dichos sitios comprenden nitrógeno, un metal de transición, o una combinación de nitrógeno y un metal de transición. En el agregado, estos sitios de reducción catalítica formados son más activos para la reducción de oxígeno que los sitios de reducción catalítica del soporte de carbono antes de la modificación de acuerdo con la presente invención. De hecho, el catalizador modificado comprende una población de sitios de reducción en los que cada uno de ellos es más activo para la reducción de oxígeno que esencialmente cualquier sitio del soporte de carbono antes de la modificación.

15 La presente invención no está limitada a las realizaciones anteriores y se puede modificar de diversas formas. La descripción anterior de las realizaciones preferidas, incluyendo los ejemplos, está destinada únicamente a familiarizar a otros expertos en la materia con la invención, sus principios, y su aplicación práctica para que otros expertos en la materia puedan adaptar y aplicar la invención en sus numerosas formas, según lo que resulte más adecuado para las necesidades de un uso particular.

20 Con referencia al uso de la(s) palabra(s) comprende o comprenden o que comprende en toda esta memoria descriptiva (incluyendo las reivindicaciones más adelante), a menos que el contexto requiera lo contrario, esas palabras se usan sobre la base y la comprensión clara de que se han de interpretar de forma inclusiva, en lugar de exclusiva, y que cada una de esas palabras está destinada a ser interpretada de esa manera en la interpretación de toda esta memoria descriptiva.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de oxidación de

ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales, el procedimiento que comprende la puesta en contacto del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales con un agente oxidante en presencia de un catalizador de oxidación, comprendiendo dicho catalizador de oxidación un soporte de carbono en forma de partículas que tiene una composición de metal de transición/nitrógeno unidos al soporte de carbono, comprendiendo dicha composición de metal de transición/nitrógeno un nitruro de hierro o de cobalto, comprendiendo dicho catalizador dicha composición de metal de transición/nitrógeno en una proporción tal que el Fe, Co o la suma de (Fe + Co) de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye al menos el 0,1 % en peso de dicho catalizador, y el nitrógeno de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,01 % y el 10 % en peso de dicho catalizador.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que dicho metal de transición y dicho nitrógeno de dicha composición de metal de transición/nitrógeno están unidos a dicho soporte de carbono.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente oxidante es un gas que contiene oxígeno que comprende oxígeno molecular.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno comprende un nitruro de hierro, dicho catalizador que es eficaz para la reducción de oxígeno, **caracterizado por** una mayor corriente de reducción con respecto a un soporte de carbono sin tratar en las condiciones de referencia, en el que el catalizador sirve como electrodo que se cicla en el intervalo de +0,1 a +0,5 V frente a un electrodo de Ag/AgCl en la reducción voltamétrica cíclica de oxígeno molecular a 70 °C en un medio electrolítico que consiste en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 M.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno comprende una fase activa para la catálisis de una reacción redox.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha fase activa es eficaz para catalizar la reducción de oxígeno molecular.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho soporte de carbono en forma de partículas se encuentra en forma de gránulos.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho soporte de carbono en forma de partículas se encuentra en forma de polvo que tiene una distribución de tamaños de partícula tal que al menos el 98 % de las partículas tienen entre 2 y 200 µm en su dimensión mayor.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho soporte de carbono en forma de partículas comprende carbono activado.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho soporte de carbono en forma de partículas tiene un área superficial específica como se mide mediante el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de entre 500 y 2100 m<sup>2</sup>/g.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho soporte de carbono en forma de partículas tiene un volumen de poro de entre 0,2 y 2,0 ml/g.

12. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición del metal de transición/nitrógeno constituye al menos el 0,2 % en peso de dicho catalizador.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,4 % y el 15 % en peso de dicho catalizador.

14. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre 0,4 % y el 6 % en peso de dicho catalizador.

15. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador comprende dicha composición de metal de transición/nitrógeno en una proporción tal que el Fe, Co o la suma de (Fe + Co) de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,1 % y el 10 % en peso de dicho catalizador, y el nitrógeno de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,01 % y el 10 % en peso de dicho catalizador.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicho catalizador comprende dicha composición de metal de transición/nitrógeno en una proporción tal que el Fe, Co o la suma de (Fe + Co) de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,25 % y el 7 % en peso de dicho catalizador, y el nitrógeno de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,1 % y el 7 % en peso de dicho catalizador.

17. Un procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicho catalizador comprende dicha composición de metal de transición/nitrógeno en una proporción tal que el Fe, Co o la suma de (Fe + Co) de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,5 % y el 5 % en peso de dicho catalizador, y el nitrógeno de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 1 % y el 5 % en peso de dicho catalizador.
- 5 18. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicho catalizador comprende dicha composición de metal de transición/nitrógeno en una proporción tal que el Fe, Co o la suma de (Fe + Co) de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,2 % y el 3 % en peso de dicho catalizador, y el nitrógeno de dicha composición de metal de transición/nitrógeno constituye entre el 0,2 % y el 3 % en peso de dicho catalizador.
- 10 19. Un procedimiento según la reivindicación 15 en el que dicho soporte de carbono en forma de partículas es poroso y dicha composición de metal de transición/nitrógeno está esencialmente distribuida de manera uniforme a lo largo de toda la partícula de carbono.
20. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que la superficie del soporte de carbono que tiene la composición del metal de transición/nitrógeno sobre la misma está esencialmente desprovista de toda partícula discreta de metal de transición superior a 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente en su dimensión mayor.
- 15 21. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno comprende  $\xi\text{-Fe}_3\text{N}$ .
22. Un procedimiento según la reivindicación 21, en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno además comprende una fuente de hierro seleccionada del grupo que consiste en óxidos de hierro, carburos de hierro, y hierro metálico.
- 20 23. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno comprende un nitruro de hierro e ion superparamagnético.
24. Un procedimiento según la reivindicación 23, en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno, determinados en el espectro de Mössbauer, comprende entre el 30 % y el 70 % en peso de  $\xi\text{-Fe}_3\text{N}$  y entre el 5 % y el 20 % en peso de ion superparamagnético.
- 25 25. Un procedimiento según la reivindicación 24, en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno, determina en el espectro de Mössbauer además comprende una especie de hierro adicional seleccionada entre partículas de óxido de hierro (III),  $\alpha$ -hierro, átomos de hierro aislados y sus mezclas.
- 30 26. Un procedimiento según la reivindicación 25 en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno, determinados en el espectro de Mössbauer, además comprende entre el 20 % y el 30 % en peso de partículas de óxido de hierro (III), entre el 15 % y el 25 % en peso de  $\alpha$ -hierro, y entre el 10 % y 20 % en peso de átomos de hierro aislados.
27. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno comprende nitruro de cobalto.
- 35 28. Un procedimiento según la reivindicación 27 en el que dicha composición de metal de transición/nitrógeno además comprende una especie de cobalto seleccionada del grupo que consiste en óxidos de cobalto, carburos de cobalto y cobalto metálico.
29. Un procedimiento según la reivindicación 15 en el que la relación atómica del metal de transición al nitrógeno en dicha composición de metal de transición/nitrógeno se encuentra entre 1:4 y 3:1.
- 40 30. Un procedimiento según la reivindicación 1 que comprende la oxidación catalítica del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales y la oxidación posterior del formaldehído y del ácido fórmico producidos como subproductos de la oxidación del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una de sus sales.

FIG. 1

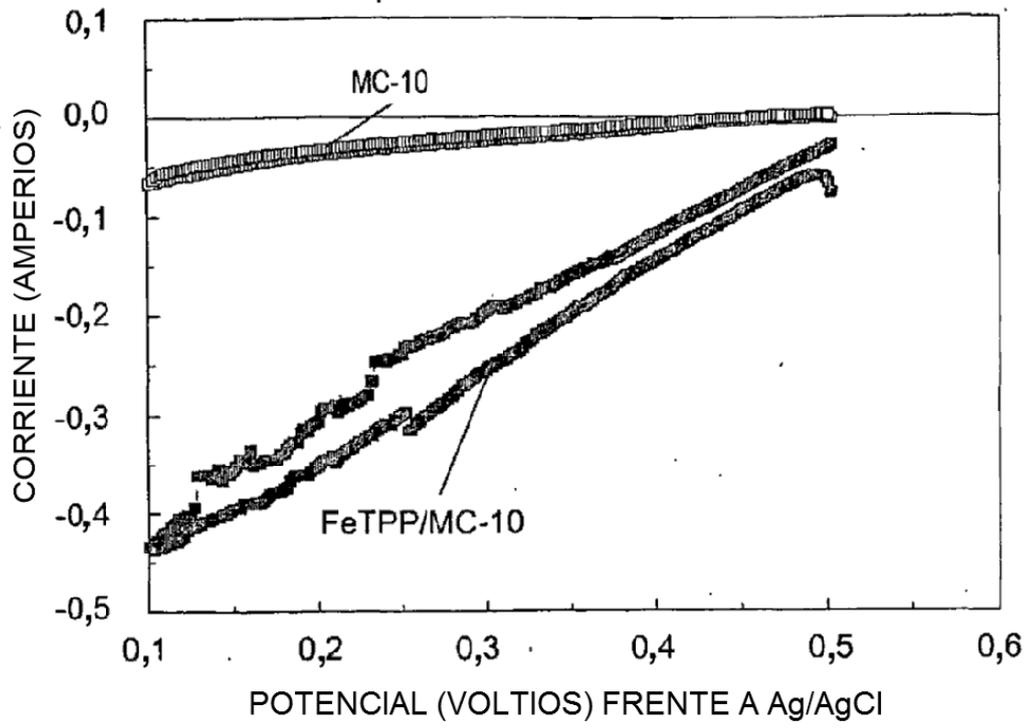


FIG. 2

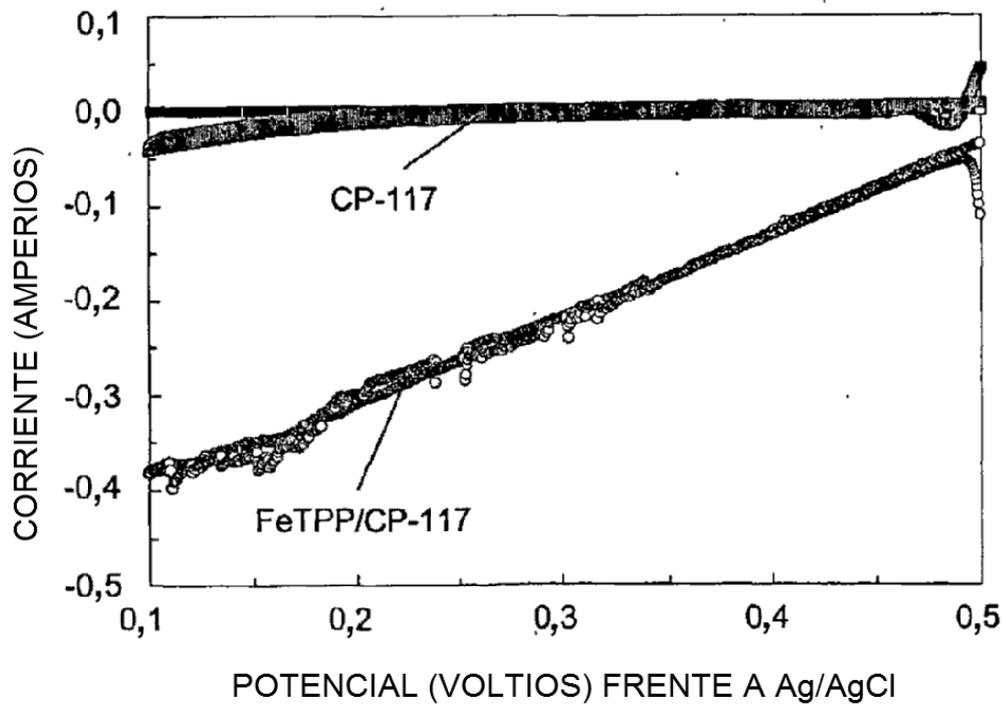


FIG. 3

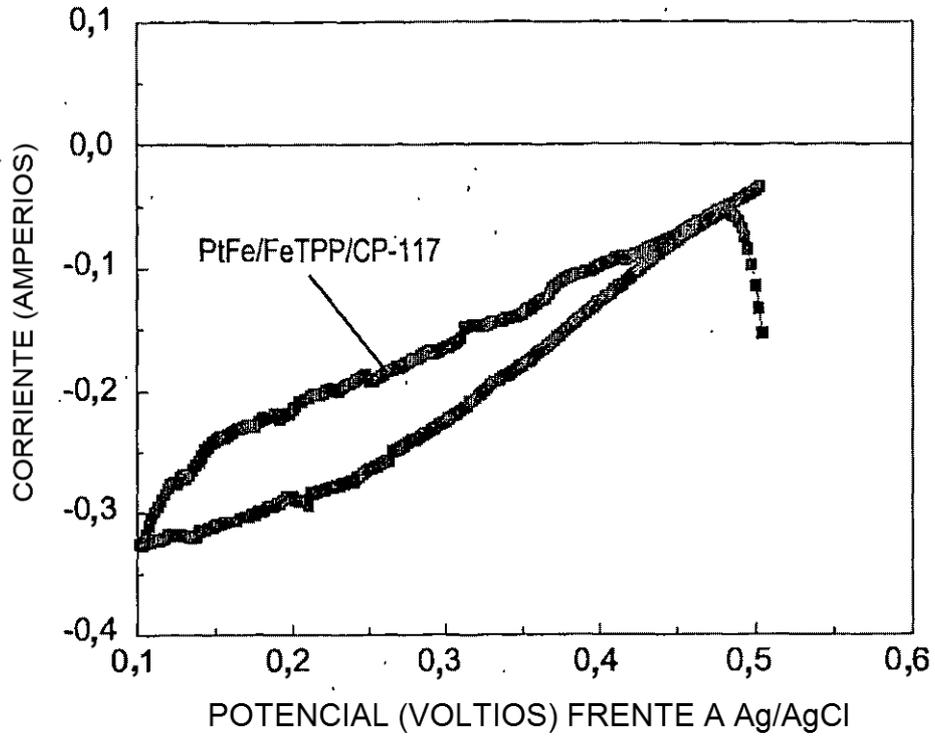


FIG. 4

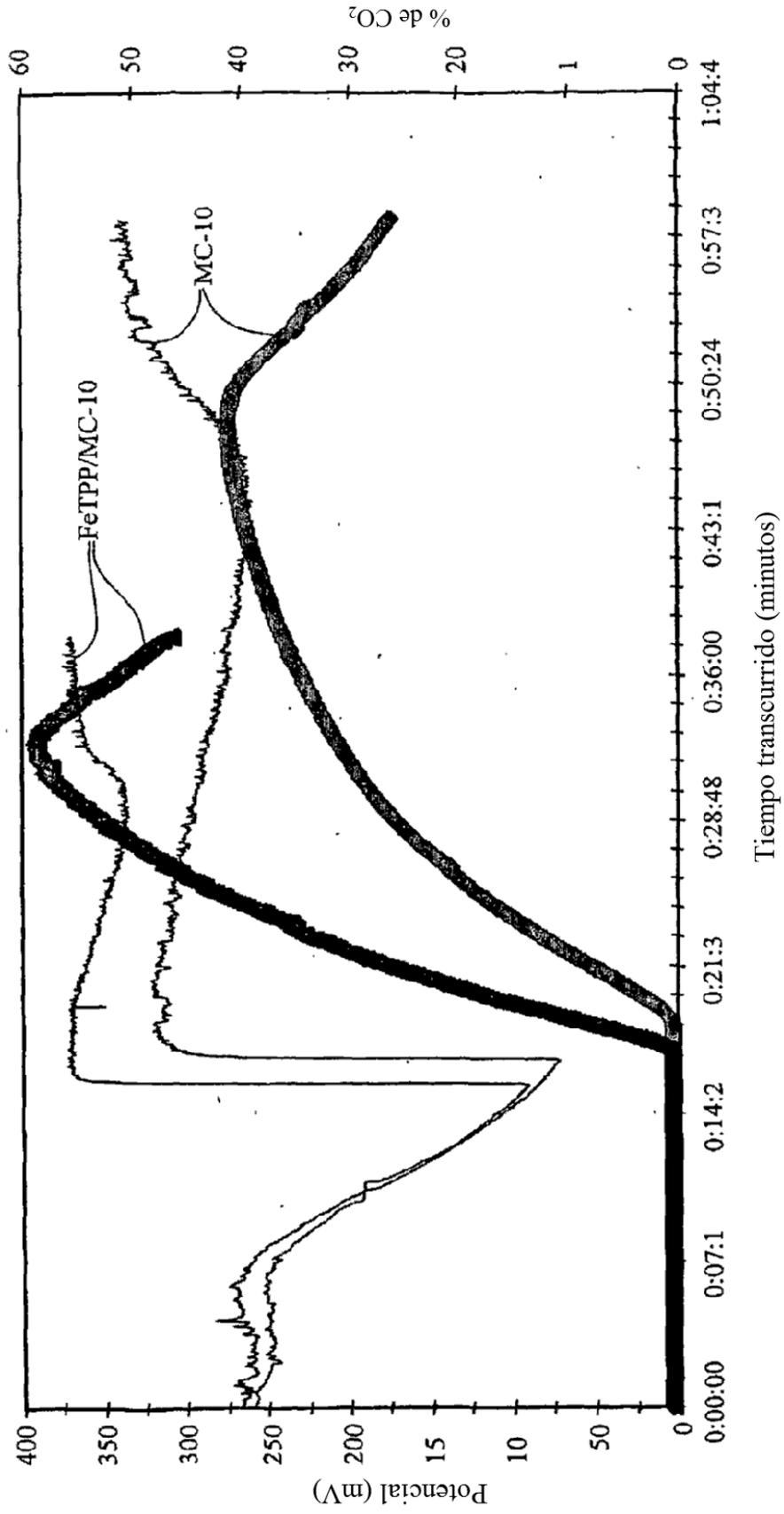


FIG. 5

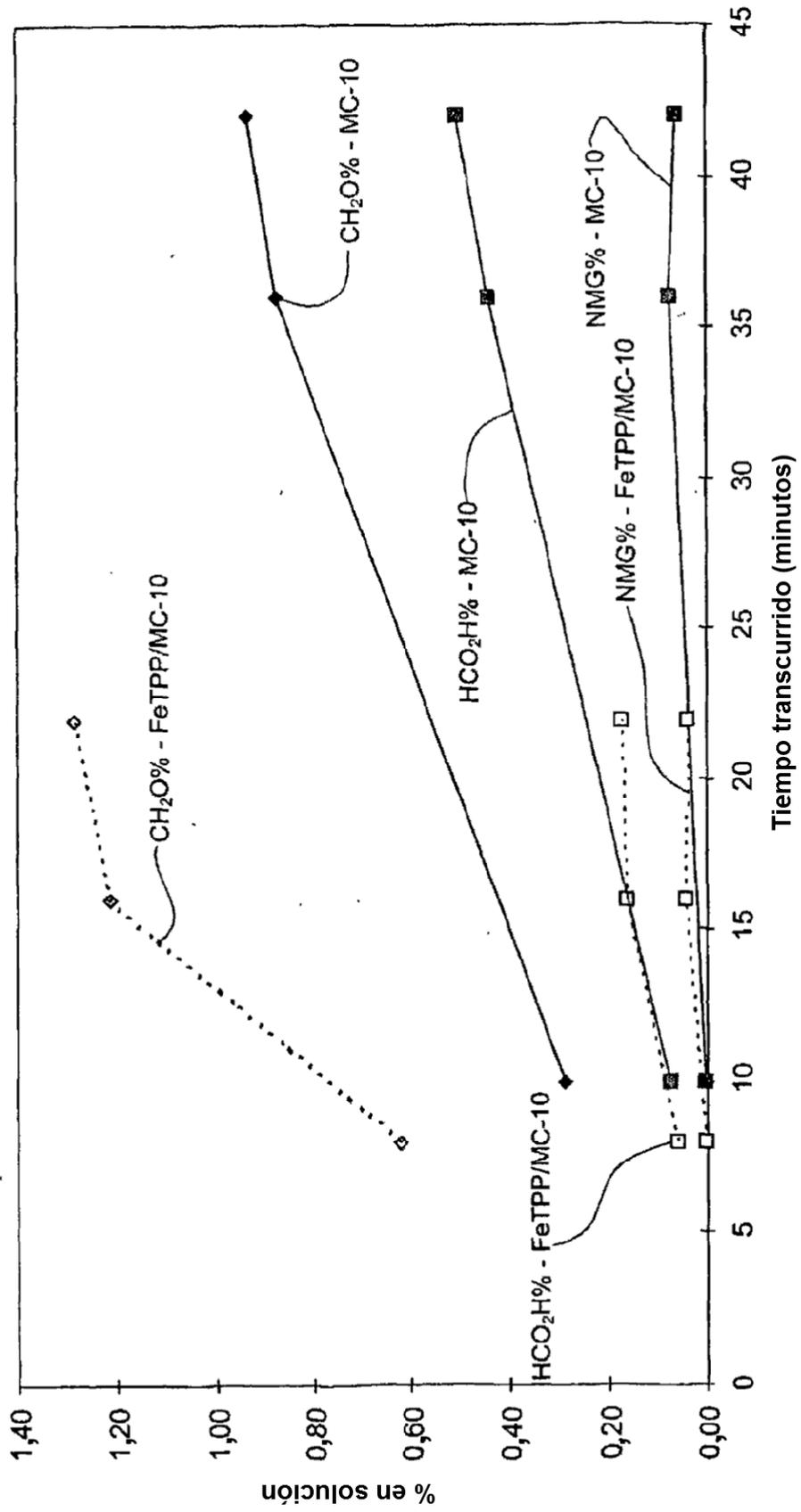


FIG. 6

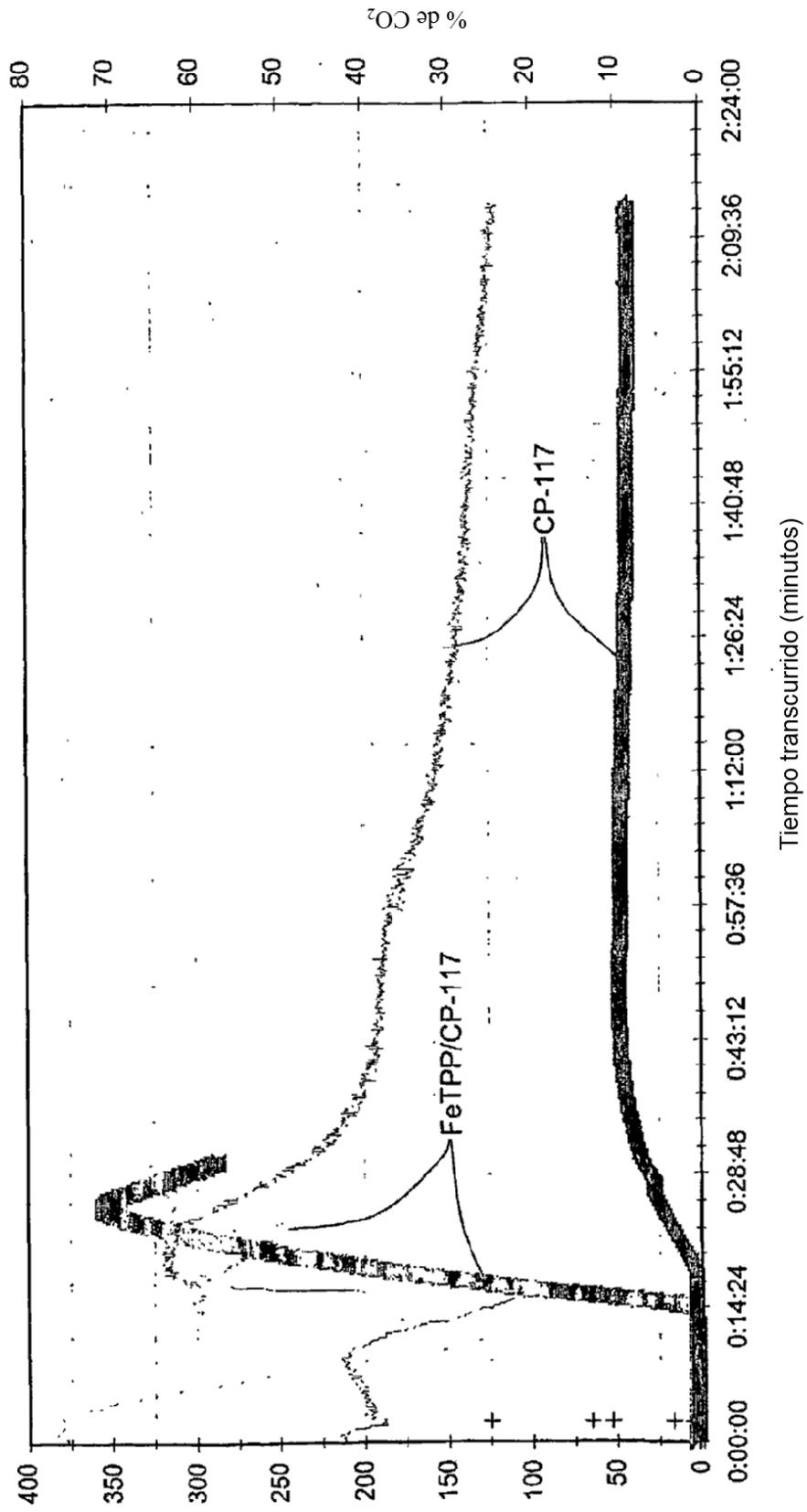


FIG. 7

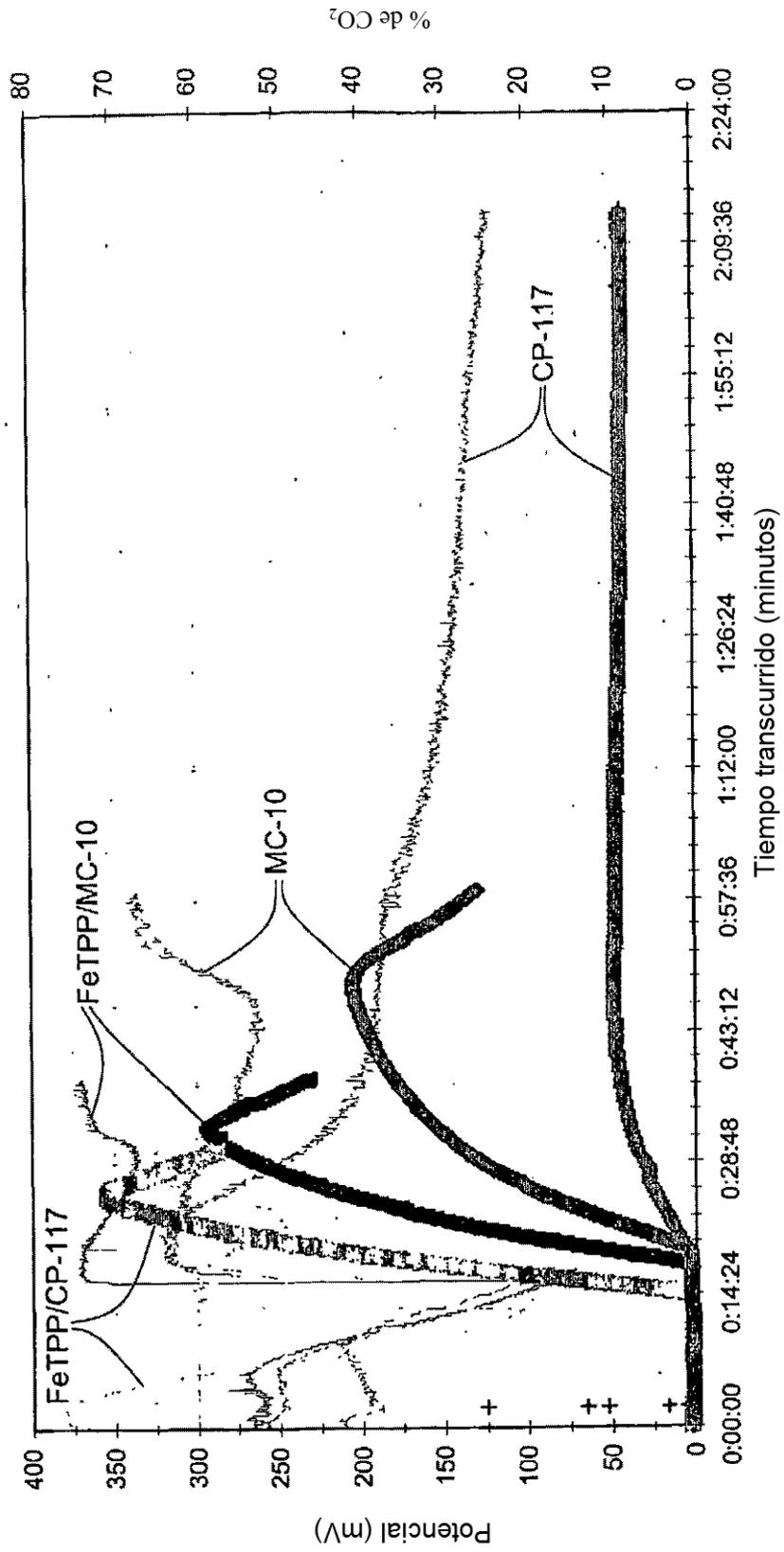


FIG. 8

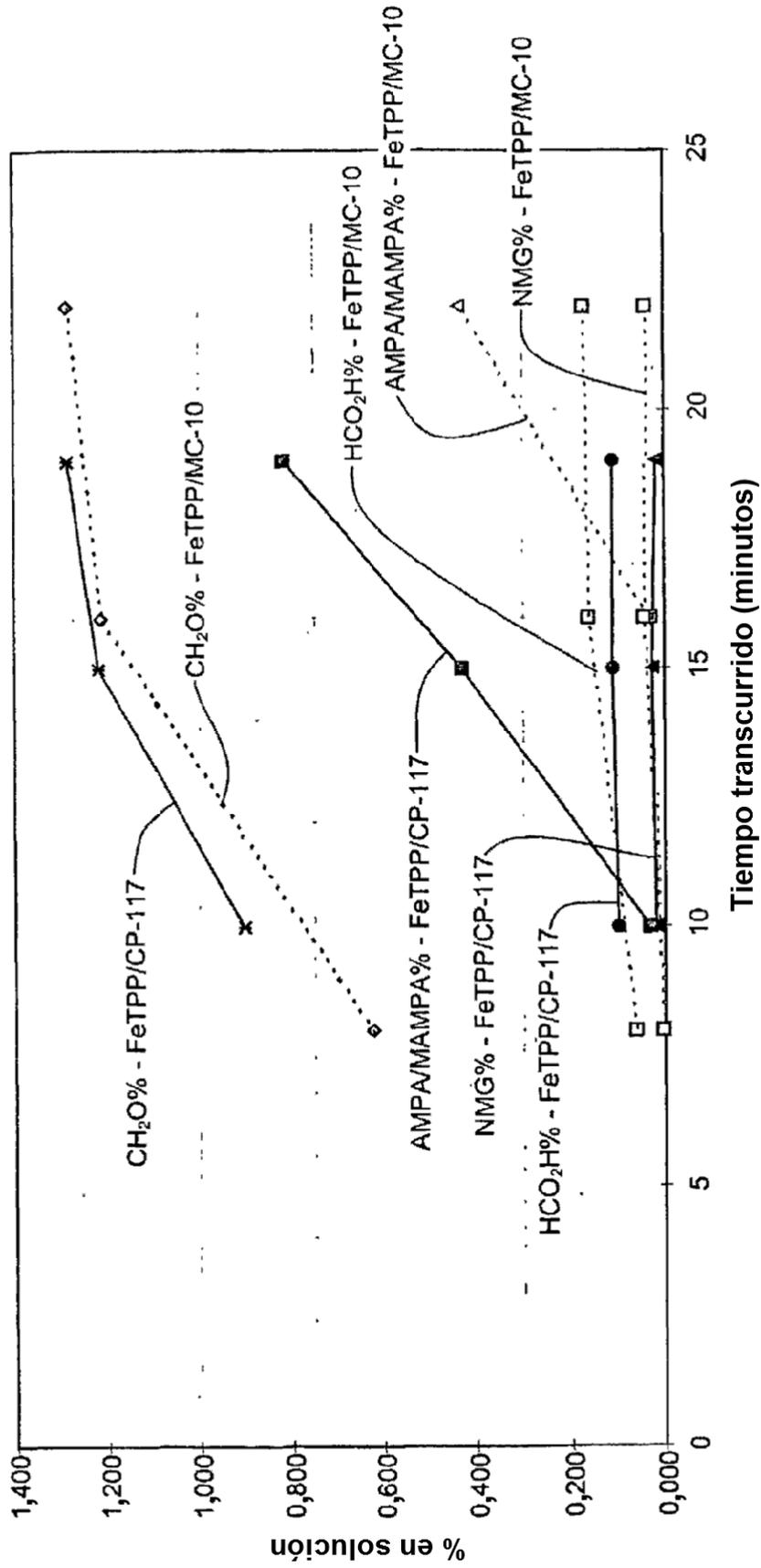


FIG. 9

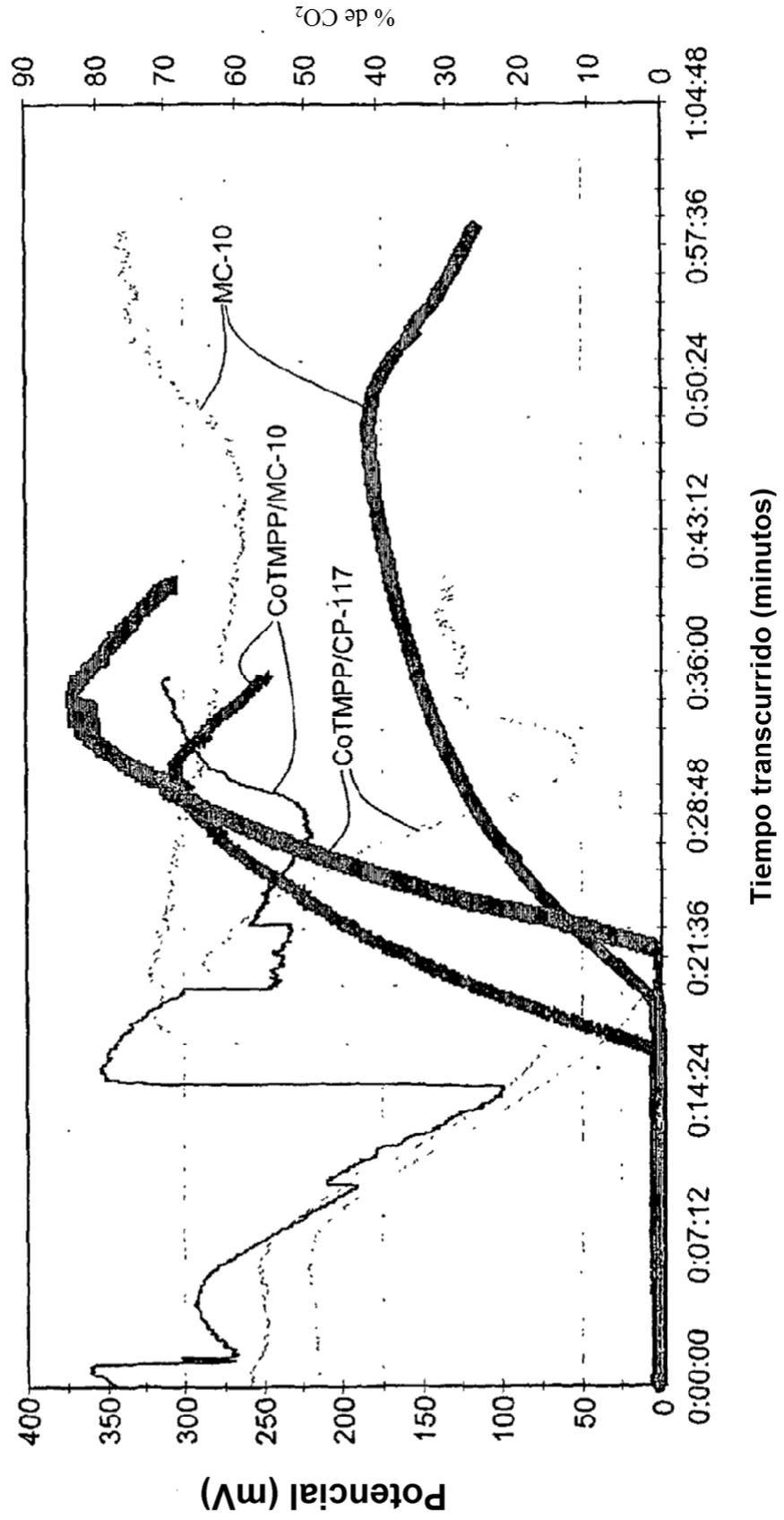


FIG. 10

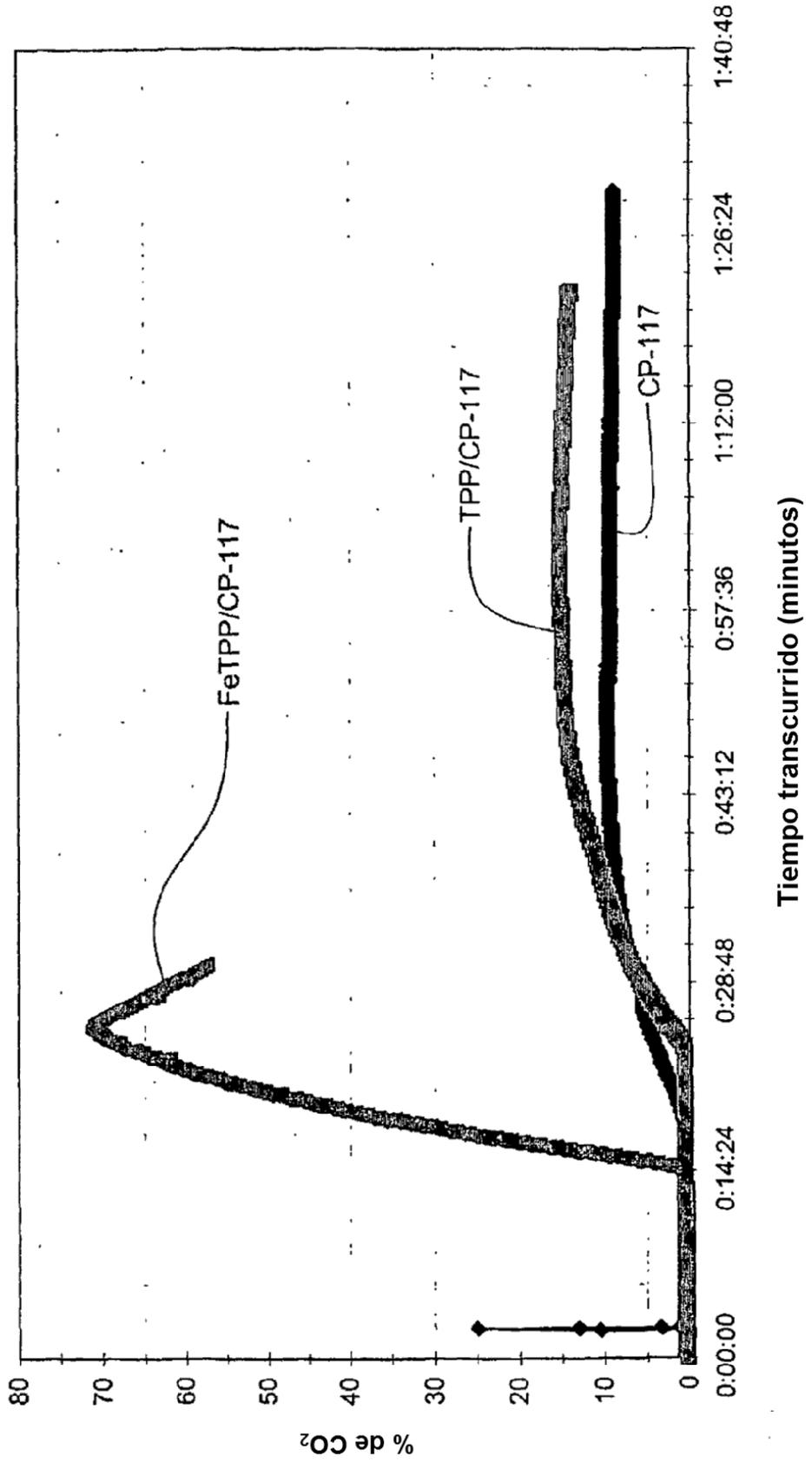


FIG. 11

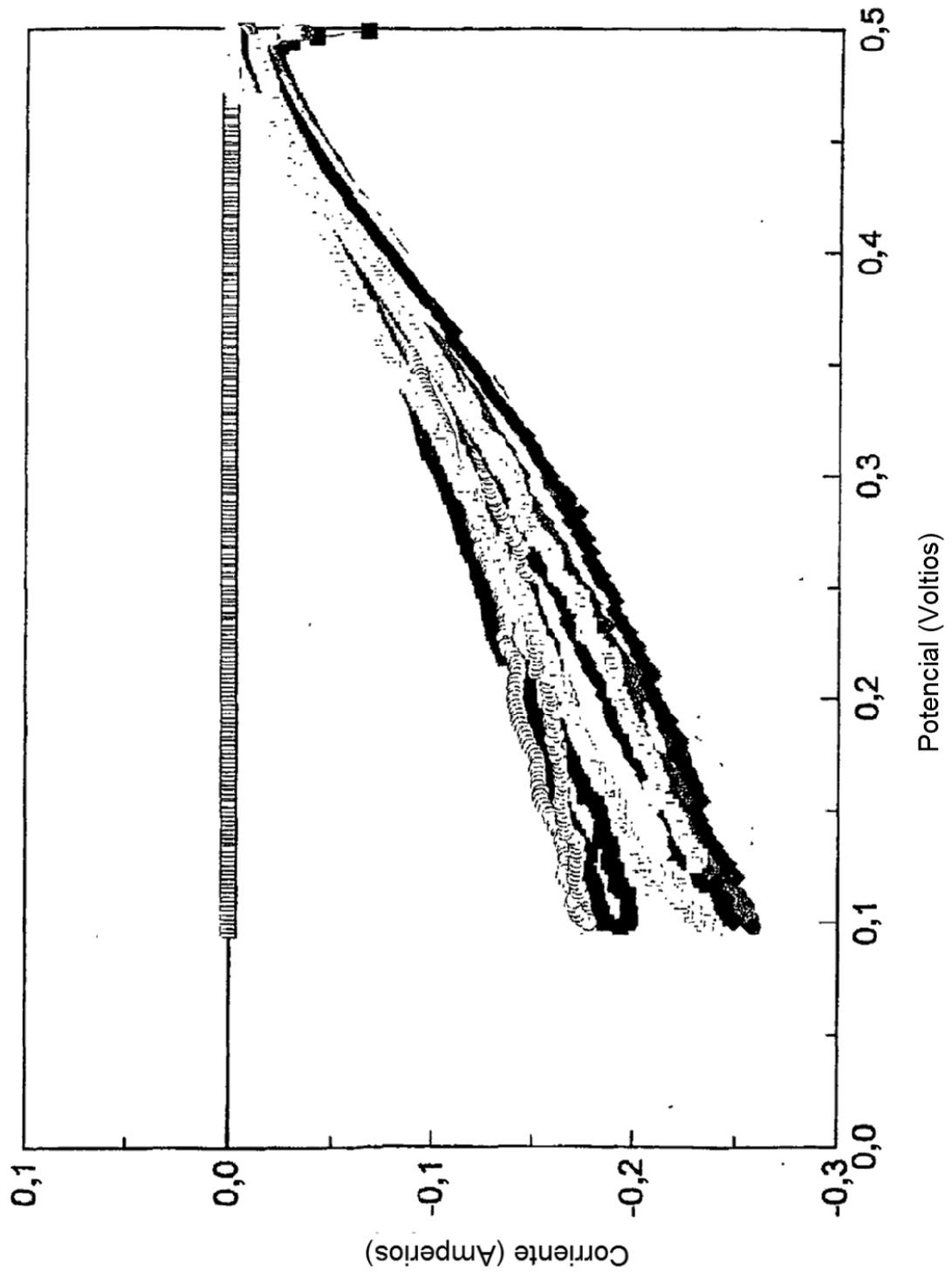
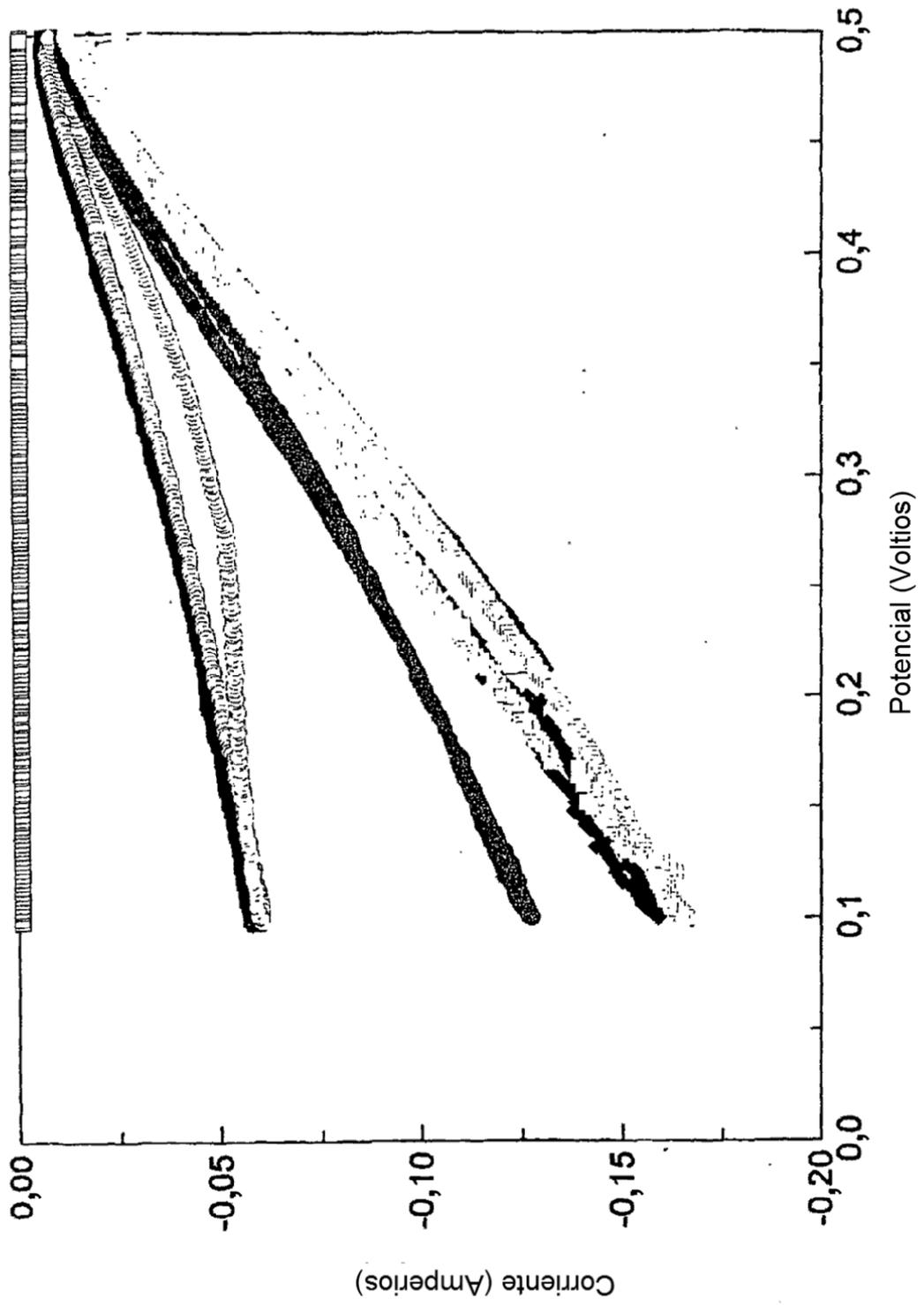


FIG. 12



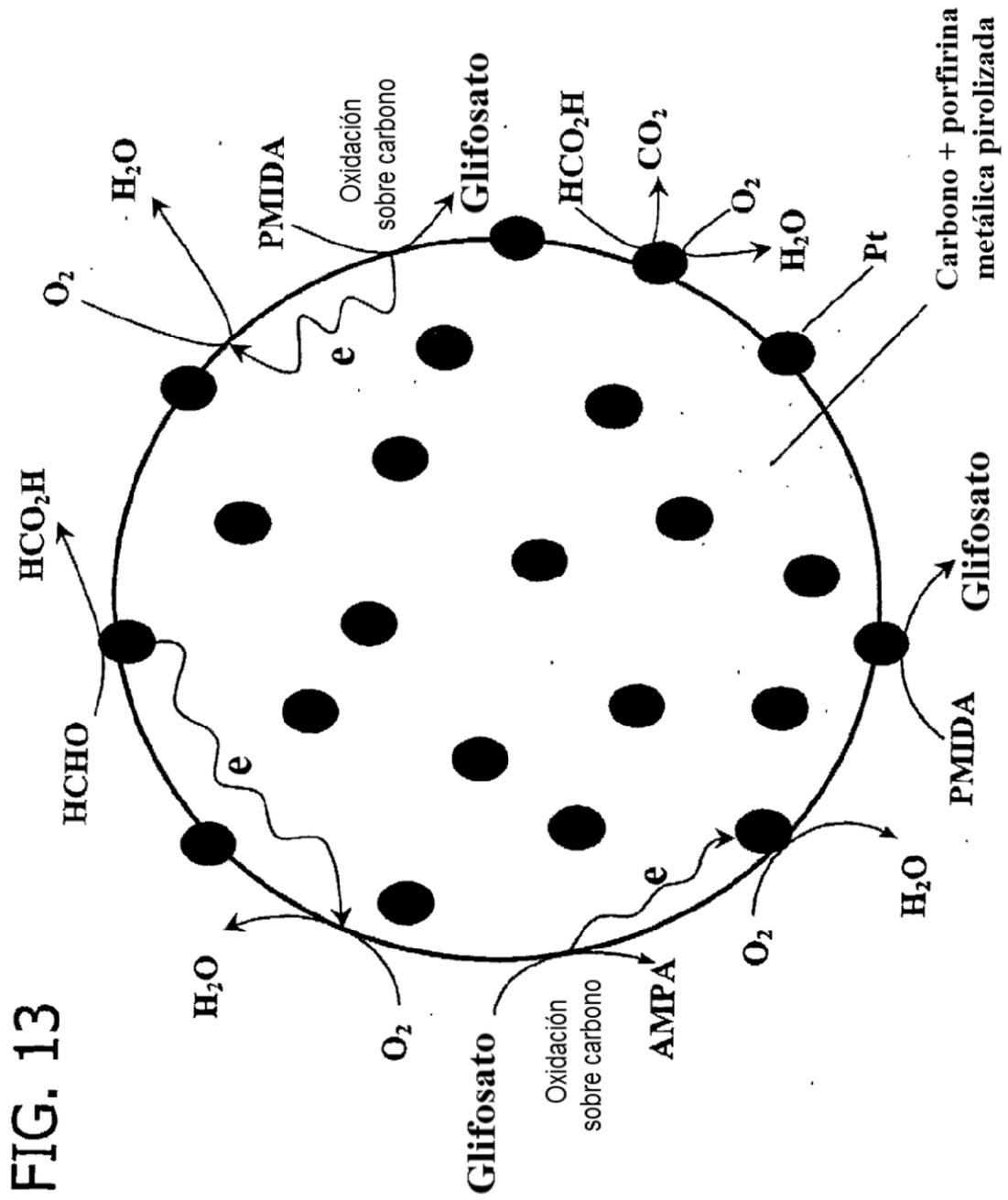


FIG. 13