

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 305**

51 Int. Cl.:

C07F 9/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2006 PCT/US2006/012214**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2006 WO06107824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2006 E 06749127 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 1863824**

54 Título: **Control de la conversión de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en la fabricación de glifosato**

30 Prioridad:

01.04.2005 US 667783 P

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

08.05.2017

73 Titular/es:

**MONSANTO TECHNOLOGY, LLC (100.0%)
800 NORTH LINDBERGH BOULEVARD
ST. LOUIS, MO 63167, US**

72 Inventor/es:

**SOLETA, DONALD, D.;
EATON, DAVID, R.;
ROGERS, PETER, E.;
CASANOVA, EDUARDO, A.;
WAGENKNECHT, JOHN;
AYNARDI, LEONARD;
BECHER, DAVID, Z.;
BYRD, ROBERT, E.;
COLEMAN, JAMES, P.;
GAVLICK, WALTER, K.;
HAUPFEAR, ERIC, A.;
LERCH, OLIVER;
MUMFORD, CARL;
OBA, ALFREDO;
PROSCH, STEPHEN, D.;
ROOSE, BART;
SCAIA, MARK, D. y
SMITH, LOWELL, R..**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 611 305 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

Control de la conversión de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en la fabricación de glifosato

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a la preparación de N-(fosfonometil)glicina ("glifosato") a partir de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ("PMIDA") y más particularmente a procedimientos para el control de la conversión de PMIDA, para la identificación de los puntos finales de reacción relativos a la conversión de PMIDA y a la preparación de productos de glifosato que tienen un contenido controlado de PMIDA.

10 La N-(fosfonometil)glicina, conocida en la técnica química agrícola como glifosato, es un fitotóxico altamente eficaz y comercialmente importante de amplio espectro útil para controlar el crecimiento de semillas en germinación, plántulas emergentes, vegetación leñosa y herbácea en maduración y establecida y plantas acuáticas. El glifosato se utiliza como un herbicida post-emergente para controlar el crecimiento de una amplia variedad de especies anuales y perennes de hierbas y de malas hierbas de hoja ancha en tierras de cultivo cultivadas, incluyendo la producción de algodón y es el principio activo en la familia ROUNDUP de herbicidas disponibles de Monsanto Company (Saint Louis, MO).

15 El glifosato y sus sales se aplican convenientemente en formulaciones herbicidas acuosas, que por lo general contienen uno o más tensioactivos, a los tejidos foliares (es decir, las hojas u otros órganos fotosintéticos) de la planta de destino. Después de la aplicación, el glifosato se absorbe por los tejidos foliares y se transloca a toda la planta. El glifosato bloquea no competitivamente una importante vía bioquímica que es común a casi todas las plantas. Más específicamente, el glifosato inhibe la vía del ácido shikímico que conduce a la biosíntesis de aminoácidos aromáticos. El glifosato inhibe la conversión de ácido fosfoenolpirúvico y ácido 3-fosfo shikímico en ácido 5-enolpiruvil-3-fosfoshikímico mediante la inhibición de la enzima ácido 5-enolpiruvil-3-fosfoshikímico sintasa (EPSP sintasa o EPSPS) que se encuentra en las plantas.

25 Varios procedimientos comerciales están disponibles para la preparación de glifosato. Por ejemplo, el glifosato se puede producir mediante la oxidación catalítica del PMIDA en un medio acuoso. Dicha reacción se puede realizar ya sea en un modo por lotes o continuo en presencia de un catalizador que comprende generalmente carbono en partículas, o un metal noble tal como Pt sobre un soporte de carbono. El catalizador generalmente se suspende en una solución acuosa de PMIDA dentro de un reactor de tanque agitado y el oxígeno molecular se introduce en el reactor para servir como el oxidante. La reacción es exotérmica. La temperatura del reactor convencionalmente se controla por transferencia de calor desde la mezcla de reacción a un fluido de enfriamiento en un intercambiador de calor indirecto. El intercambiador de calor puede comprender bobinas sumergidas en la mezcla de reacción dentro del reactor, una chaqueta en el exterior del reactor o un intercambiador de calor externo a través del cual se hace circular la mezcla de reacción desde el reactor.

35 La recuperación del producto glifosato comprende generalmente una o más etapas de cristalización. La corriente o corrientes de aguas madre obtenida en la cristalización se puede reciclar a las etapas de cristalización o etapas de reacción del procedimiento. Una fracción del agua(s) madre(s) se elimina generalmente del procedimiento a fin de purgar los subproductos. El glifosato cristalizado se puede secar y venderse como un producto cristalino sólido. Una fracción importante de los cristales de glifosato se neutraliza comúnmente con una base, tal como isopropilamina, KOH, etc. en un medio acuoso para producir una solución salina concentrada. Una formulación concentrada que comprende dicha solución de sal de glifosato y con frecuencia también otros componentes tales como, por ejemplo, diversos agentes tensioactivos, es un producto comercial importante.

40 Es deseable conseguir una conversión sustancialmente completa de PMIDA en glifosato durante el curso de la reacción. Aunque algunos PMIDA sin reaccionar pueden ser recuperados y reciclados al sistema de reacción, hay pérdidas inevitables que se traducen en pérdida de rendimiento. La calidad del producto glifosato también puede verse comprometida por PMIDA residual que no se elimina en el sistema de recuperación del producto glifosato.

45 Se han propuesto procedimientos por los cuales la reacción puede llevarse a cabo deliberadamente solo para la conversión parcial y la fracción relativamente grande resultante de PMIDA sin reaccionar se separa de la mezcla de reacción y se recicla al sistema de reacción. Sin embargo, los procedimientos que requieren el reciclado de una fracción elevada de PMIDA implican sistemas de recuperación y reciclado costosos y requieren medidas relativamente complicadas para la eliminación de impurezas. Como consecuencia, a menudo se prefiere llevar a cabo la reacción de oxidación hasta una conversión alta, en algunos casos hasta una extinción sustancial de PMIDA.

50 Sin embargo, no es deseable ampliar el tiempo de reacción con el fin de exponer innecesariamente el producto glifosato a las condiciones ácidas y oxidativas del sistema de reacción acuoso. El glifosato está supeditado a la oxidación formando el subproducto ácido aminometilfosfónico ("AMPA"). Las condiciones de reacción relativamente ampliadas y/o estrictas pueden ser eficaces para conducir la conversión de PMIDA en glifosato, pero también pueden causar una pérdida de rendimiento de glifosato por una mayor conversión de glifosato a AMPA. La extensión del ciclo de reacción también aumenta el potencial de pérdida de rendimiento en la formación de N-metilglifosato ("NMG") por reacción del subproducto formaldehído o formaldehído y ácido fórmico con glifosato. También se pueden formar otras impurezas tales como N-formilglifosato ("NFG"), ácido N-metilaminometilfosfónico ("MAMPA") y

glicina. Todas estas impurezas y subproductos también pueden potencialmente comprometer la calidad del producto glifosato.

5 En consecuencia, existe una necesidad en la técnica de procedimientos para el control de la conversión de PMIDA en glifosato y más particularmente para la identificación de un punto final, en el que, o tiempo de residencia a lo largo del cual, se ha alcanzado una conversión de destino (concentración de PMIDA residual). Un contenido de PMIDA de hasta aproximadamente 6.000 ppm en peso en base de glifosato en el producto final glifosato es típico de la producción comercial. En un procedimiento de recuperación de producto que comprende la cristalización de glifosato como el descrito, por ejemplo, en la Publicación de Solicitud de los Estados Unidos N.º US 2005/0059840 A1, expresamente incorporada en el presente documento por referencia, el contenido de PMIDA del producto glifosato puede mantenerse a menos de 6.000 ppm si el contenido de PMIDA de la solución de reacción no es mayor de aproximadamente 2.500 ppm en base de glifosato.

Sumario de la invención

15 La presente invención proporciona mejoras en un procedimiento para preparar glifosato mediante la oxidación catalítica de PMIDA. Las modificaciones del procedimiento desveladas proporcionan la preparación de un producto de glifosato que tiene un contenido relativamente bajo de PMIDA.

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas. Se refiere a un procedimiento para el control o detección de la conversión de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-(fosfonometil)glicina u otro producto intermedio para la N-(fosfonometil)glicina en el transcurso de la oxidación catalítica del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en un medio acuoso, comprendiendo el procedimiento:

20 controlar el contenido de ácido aminometilfosfónico de dicho medio acuoso; y
determinar la conversión o identificar un punto final de la reacción basado en el contenido de ácido aminometilfosfónico de dicho medio,
y terminar la reacción en base a la conversión identificada o punto final,
produciendo de ese modo un producto de glifosato que tiene un contenido de PMIDA de menos de 6.000 ppm.

25 Uno de tales procedimientos para el control o detección de la conversión de PMIDA en glifosato u otro producto intermedio del glifosato en el curso de la oxidación catalítica del PMIDA en un medio de reacción acuoso dentro de una zona de reacción de oxidación comprende la obtención de una serie de análisis de infrarrojos por transformada de Fourier ("FTIR") del contenido PMIDA del medio de reacción acuoso o una muestra del mismo durante el curso de la reacción. Una conversión objetivo de PMIDA se identifica para la oxidación de PMIDA en glifosato u otro producto intermedio del glifosato y/o por un contenido de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético residual objetivo. A partir de una pluralidad de análisis de FTIR, se hace una proyección del tiempo de reacción por lotes o tiempo de residencia de oxidación continua dentro de la zona de reacción de oxidación en la que se puede anticipar que se va a lograr dicha conversión o punto final objetivo.

35 En otro procedimiento para la estimación de la conversión de PMIDA o contenido PMIDA residual, se aplica un potencial entre un electrodo de trabajo y otro electrodo sumergido en el medio de reacción acuoso o una muestra del mismo. La medición se realiza de una función de la energía consumida en el mantenimiento de una densidad de corriente de selección o una diferencia de potencial seleccionada entre los electrodos de selección.

40 De acuerdo con otro procedimiento más para el control o detección de la conversión de PMIDA en glifosato u otro producto intermedio del glifosato en el curso de la oxidación catalítica del PMIDA en un medio de reacción acuoso dentro de una zona de reacción de oxidación, se mide el calor exotérmico generado en la reacción de oxidación y la proporción de PMIDA que se ha convertido al glifosato u otro producto intermedio en la zona de reacción se estima mediante un procedimiento que comprende comparar el calor generado en la zona de reacción con la masa de PMIDA cargada en la zona de reacción y el calor exotérmico de la reacción para la oxidación de PMIDA en glifosato u otro producto intermedio del glifosato.

45 En aplicaciones particulares, la velocidad de generación de calor exotérmico instantánea generado en la zona de reacción de oxidación se controla durante la conversión de PMIDA en glifosato o el otro producto intermedio del glifosato y la concentración residual de PMIDA en el medio de reacción acuoso dentro de la zona de reacción se estima mediante un procedimiento que comprende comparar la velocidad de generación de calor exotérmico con la masa de medio acuoso que contiene PMIDA que se carga a la zona de reacción o una función del mismo. En una aplicación particular de este procedimiento, la velocidad de generación de calor se mide en condiciones de oxidación de orden no cero de PMIDA en glifosato.

55 Otro procedimiento para el control o detección de la conversión de PMIDA en glifosato u otro producto intermedio del glifosato en el curso de la oxidación catalítica del PMIDA en un medio de reacción acuoso dentro de una zona de reacción de oxidación comprende la medición de la generación de dióxido de carbono en la zona de reacción y la proporción de PMIDA que se ha convertido en glifosato u otro producto intermedio en la zona de reacción se estima mediante un procedimiento que comprende comparar el dióxido de carbono generado en la zona de reacción con la masa de PMIDA cargada en la zona de reacción y la generación de dióxido de carbono en la unidad obtenido a partir de la oxidación de PMIDA en glifosato u otro producto intermedio del glifosato. La estimación de la conversión se

hace ya sea sobre la base de la generación acumulada de CO_2 , la generación instantánea de CO_2 o una combinación de las mismas. En una aplicación particular, la velocidad de generación de CO_2 instantánea se mide en condiciones de reacción de orden distinto de cero.

5 En una reacción de oxidación de PMIDA en la que el agente oxidante comprende oxígeno molecular, la conversión de PMIDA en glifosato y la concentración de PMIDA residual también se puede estimar a partir del consumo acumulado de oxígeno o la velocidad instantánea de consumo de oxígeno durante la reacción. En ciertas realizaciones ventajosas, la velocidad instantánea de consumo de oxígeno se mide en condiciones de reacción de orden distinto de cero.

10 En varias aplicaciones del procedimiento en las que se realiza un control del consumo de oxígeno, el procedimiento es por lo demás similar a, o sustancialmente el mismo que el descrito anteriormente con respecto a FTIR.

15 En realizaciones adicionales de la invención, la concentración de PMIDA residual o grado de conversión se pueden controlar siguiendo el contenido de oxígeno disuelto o potencial de oxidación/reducción del medio de reacción acuoso en el que la oxidación del PMIDA se lleva a cabo o el contenido de CO_2 del gas de ventilación de la zona de reacción. Cuando el agente oxidante comprende oxígeno molecular, el progreso de la conversión o la concentración de PMIDA residual puede determinarse a partir del contenido de O_2 del gas de ventilación. Una elevada conversión y/o punto final de la reacción se indica generalmente por un incremento en el contenido de O_2 o una disminución en el contenido de CO_2 del gas de ventilación; o por un aumento en el contenido de oxígeno disuelto del medio de reacción acuoso.

20 En una realización adicional más, se obtienen una serie de análisis cromatográficos del contenido de PMIDA del medio de reacción acuoso durante el curso de la reacción de oxidación y se identifica una conversión objetivo del PMIDA y/o un punto final objetivo definido por una concentración de PMIDA residual objetivo y la serie de análisis cromatográficos utilizados para proyectar el tiempo de reacción por lotes o tiempo de residencia de oxidación continua en el que se puede anticipar que se va a alcanzar la conversión o punto final objetivo. En otra realización para el control o la detección de la conversión de PMIDA en glifosato u otro producto intermedio del glifosato en el curso de la oxidación catalítica del PMIDA en un medio de reacción acuoso dentro de una zona de reacción de oxidación, el contenido de ácido aminometilfosfónico del medio de reacción acuoso se controla y se utiliza para determinar la conversión de PMIDA o identificar un punto final de la reacción de oxidación.

25 Los diversos procedimientos para el control de la conversión, detección o proyección de un punto final de la reacción y/o la detección de la concentración de PMIDA residual se pueden usar en combinación. Cualquier dos o más de los procedimientos desvelados se pueden combinar. Por ejemplo, un procedimiento en particular puede proporcionar una verificación cruzada de uno o más de los otros o de otra manera proporcionar una base para refinar la estimación obtenida de otro procedimiento o combinación de otros procedimientos.

30 Como se desvela en el presente documento, los procedimientos de control de conversión se pueden integrar en un esquema de control de procedimientos programados en base a un algoritmo que puede estar basado en los datos operativos y analíticos históricos y que pueden ser actualizados mediante datos analíticos en línea o fuera de línea en combinación con la medición de corriente o histórica de los diversos parámetros del procedimiento, incluyendo pero sin limitarse a los que forman la base específica para las estimaciones de la conversión.

Breve descripción de los dibujos

40 La Fig. 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un procedimiento continuo para la fabricación de glifosato a partir de PMIDA, en el que se pueden implementar las modificaciones de la presente invención para la producción de un producto glifosato con un bajo contenido de PMIDA;

45 La Fig. 2 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización alternativa del procedimiento de la Fig. 1 en el que el PMIDA que se acumula en la zona de recuperación de producto se puede eliminar del procedimiento de una manera controlada, más particularmente de una manera que asigna la eliminación de PMIDA entre un producto de ácido de glifosato sólido, una solución de sal de glifosato concentrada, y una corriente de purga;

La Fig. 3 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de intercambio iónico ilustrativo que puede utilizarse conjuntamente con el procedimiento para la fabricación de glifosato ilustrado en las Figs. 1 o 2;

50 La Fig. 4 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un sistema de cristalización por evaporación modificado para acomodar un bajo contenido de PMIDA en la solución de alimentación sin ensuciamiento excesivo de las superficies de intercambio de calor y que puede utilizarse conjuntamente con el procedimiento para la fabricación de glifosato ilustrado en las Figs. 1 o 2;

55 La Fig. 5 es una familia de gráficas de concentración de reactante residual frente al tiempo en un reactor por lotes (o frente a la distancia en un reactor de flujo de pistón), con curvas separadas que representan, respectivamente, cinética de orden cero, primer orden y segundo orden, en el que la primera derivada de cada curva en cualquier momento o lugar determinado representa la velocidad de reacción instantánea en ese momento o lugar;

La Fig. 6 es una familia de gráficos del log (velocidad de reacción) frente al log (concentración de reactivo residual) en un reactor por lotes (o frente a la distancia en un reactor de flujo de pistón), con curvas separadas,

que nuevamente representan la cinética de orden cero, primer orden y segundo orden;

La Fig. 7 es un trazado de un gráfico de control de proceso que comprende un gráfico de voltaje en función del tiempo a una corriente constante en un procedimiento de oxidación electroquímica para estimar el contenido de PMIDA residual durante la oxidación catalítica del PMIDA en glifosato y/o el punto final de la reacción de oxidación catalítica;

La Fig. 8 comprende gráficas de tensión frente al tiempo similares a las de la Fig. 7, pero muestra una serie de curvas de tensión frente a tiempo para diferentes corrientes seleccionadas;

La Fig. 9 es un gráfico de corriente y tensión frente al tiempo que ilustra los principios de un procedimiento de selección de voltaje para estimar el contenido de PMIDA residual durante la oxidación catalítica del PMIDA en glifosato y/o el punto final de la reacción de oxidación catalítica;

La Fig. 10 es un diagrama que ilustra funcionalmente el funcionamiento de un sistema de control para la implementación de un procedimiento de selección de voltaje para detectar el contenido de PMIDA residual durante la oxidación catalítica del PMIDA en glifosato, y/o el punto final de la reacción de oxidación catalítica;

La Fig. 11 es el dibujo en alzado lateral de una sonda que puede utilizarse para llevar a los electrodos que están montados en una corriente del procedimiento para la medición del potencial de oxidación electroquímico;

La Fig. 12 es un vista en alzado frontal de la sonda de la Fig. 11;

La Fig. 13 es un dibujo en sección de un carrete de tubería dentro de la cual se puede insertar la sonda de las Figs. 11 y 12;

La Fig. 14 es un diagrama de bloques que ilustra un esquema para controlar la conversión de PMIDA en un sistema de reacción del tipo ilustrado en las Figs. 1 y 2;

La Fig. 15 es un diagrama de flujo y diagrama de instrumentación para un reactor de oxidación por lotes que ilustra los controles y las mediciones mediante las cuales pueden ser implementadas las realizaciones de generación de calor acumuladas de la invención;

La Fig. 16 es una vista final de una sonda de electrodo que es similar a la Fig. 12, pero que muestra solo dos electrodos (es decir, un electrodo de trabajo y un contraelectrodo) tal como se utiliza en un procedimiento de oxidación electroquímica para la determinación del PMIDA residual o subproductos C₁;

La Fig. 17 es una superposición de las trazas del gráfico de control de tensión frente a tiempo a corriente constante que muestran la inversión cíclica de la polaridad y los trazos característicos, tanto a baja conversión como a alta conversión en la oxidación por lotes de PMIDA a glifosato;

La Fig. 18 muestra los perfiles de contenido de oxígeno disuelto, el flujo de oxígeno y la tensión requerida para mantener una corriente constante en un procedimiento actual de selección de detección del punto final electroquímica durante una oxidación por lotes de PMIDA a glifosato;

La Fig. 19 ilustra esquemáticamente el control electroquímico de la tensión intensificada y el procedimiento de detección de la concentración de PMIDA y el punto final de la reacción durante la oxidación por lotes de PMIDA a glifosato;

La Fig. 20 muestra el perfil del contenido de O₂ y CO₂ del reactor del gas de ventilación en función del tiempo durante la oxidación por lotes de PMIDA a glifosato;

La Fig. 21 muestra el perfil de potencial de oxidación/reducción durante la oxidación por lotes de PMIDA a glifosato; y

La Fig. 22 es un gráfico típico de log (velocidad de reacción) frente a log (concentración de PMIDA residual) en la oxidación por lotes de PMIDA a glifosato, que muestra que la reacción es de orden pseudo cero hasta que se haya alcanzado una conversión elevada y a partir de entonces sustancialmente es de primer orden.

Descripción de las realizaciones preferidas

En un procedimiento preferido para la fabricación de glifosato, una solución acuosa de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ("PMIDA") se pone en contacto con un agente oxidante en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser, por ejemplo, un material en partículas de carbón activado como se describe en Chou, Patente US-4.624.937, un metal noble sobre catalizador de carbono como se describe en Ebner et al., Patente US-6.417.133 o una composición de metal de transición/nitrógeno sobre catalizador de carbono como se describe en la Solicitud de Estados Unidos N° de publicación US 2004/0010160 A1; Publicación Internacional N.° WO 2005/016519 A1 y Solicitud de los Estados Unidos en tramitación y co-asignada N.° de Serie 11/357.900, presentada el 17 de febrero de 2006, titulada CATALIZADORES Y COMBINACIONES DE CATALIZADORES QUE CONTIENEN METAL DE TRANSICIÓN Y PROCESOS PARA SU PREPARACIÓN Y USO COMO CATALIZADORES DE OXIDACIÓN (número de expediente del abogado MTC 6887.501), todas las cuales se incorporan expresamente en el presente documento por referencia.

Convencionalmente, la reacción de oxidación se lleva a cabo en uno o más reactores de tanque agitado en los que el catalizador se suspende en una solución acuosa de PMIDA. El reactor(es) se puede operar ya sea en un modo por lotes o continuo. Cuando la reacción se lleva a cabo en un modo continuo, el medio de reacción acuoso puede hacerse fluir a través de un lecho fijo que comprende un catalizador para la oxidación, o por medio de una pluralidad de reactores de tanque agitado continuos ("CSTR") en serie. El agente oxidante es preferiblemente oxígeno molecular, aunque también se pueden utilizar otros oxidantes tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno u ozono. Cuando se utiliza oxígeno molecular, la reacción se lleva a cabo convenientemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 140 °C, más generalmente en el intervalo de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C. Cuando se usa un catalizador de metal noble en partículas,

generalmente se suspende en la solución de reacción a una concentración de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 % en peso.

En una serie de CSTR, la temperatura de cada reactor se controla de forma independiente, pero generalmente cada reactor se hace funcionar sustancialmente en el mismo intervalo de temperatura que el otro(s). Preferiblemente, la temperatura se controla a un nivel que mantiene el glifosato en solución y logra la oxidación sustancial del subproducto formaldehído y ácido fórmico, sin formación excesiva del subproducto ácido iminodiacético ("IDA"), el cual generalmente resulta de la oxidación de PMIDA o del subproducto ácido aminometilfosfónico ("AMPA"), el cual generalmente resulta de la oxidación de glifosato. La formación de cada uno de estos subproductos tiende en general a aumentar con la temperatura, produciéndose la formación de IDA principalmente en el primero o segundo reactor donde la concentración de PMIDA es más alta y el AMPA se forma principalmente en el último o penúltimo reactor donde la concentración de glifosato es relativamente alta. Cuando el oxidante es oxígeno molecular, este se puede introducir de forma independiente en una o más, preferiblemente todos, de la serie de CSTR. Generalmente, la presión de oxígeno puede estar en el intervalo de aproximadamente 103,42 kPa a aproximadamente 2.066,42 kPa, más generalmente en el intervalo de aproximadamente 275,79 kPa a aproximadamente 1.034,21 kPa. Cuando los CSTR se disponen para el flujo en cascada sin bombas de transferencia intermedias, la presión en cada CSTR sucesivo es preferiblemente menor que la presión en el CSTR inmediatamente anterior a fin de asegurar un diferencial positivo para favorecer el avance del flujo. Por lo general, la presión de oxígeno en la primera de una serie de CSTR se hace funcionar a un nivel que se aproxima al valor del recipiente a presión, mientras que cada uno de los reactores restantes de la serie se hacen funcionar a una presión que está dentro de su valor, pero también suficientemente por debajo de la presión que prevalece en el reactor inmediatamente anterior para asegurar el avance del flujo. Por ejemplo, en un sistema que comprende tres de dichos reactores en serie, el primer reactor puede ser operado a una presión en el intervalo de aproximadamente 723,94 kPa a aproximadamente 861,84 kPa, el segundo reactor a aproximadamente 586,05 a aproximadamente 689,47 kPa y el tercer reactor a aproximadamente 413,68 kPa a aproximadamente 551,58 kPa.

Un procedimiento que comprende una serie de CSTR para la fabricación de glifosato se ilustra en la Fig. 1. La oxidación catalítica del PMIDA se lleva a cabo en una serie de CSTR 101 a 105 en cada uno de los cuales se pone en contacto una solución acuosa de PMIDA con oxígeno molecular en presencia de un catalizador en partículas en suspensión en el medio de reacción acuoso. Una mezcla de reacción o en suspensión que sale del último CSTR 105 se dirige a un filtro de catalizador 107 en el que el catalizador en partículas se retira para su reciclado al sistema de reacción. Para la recuperación del producto de glifosato, la solución de reacción filtrada se divide entre un cristizador de vacío 109, generalmente operado sin entrada de calor sustancial (es decir, sustancialmente adiabáticamente) y un cristizador evaporador 111, en el que el agua es impulsada fuera de la fase acuosa mediante la transferencia de calor desde un fluido de transferencia de calor tal como vapor. Una suspensión de cristalización 113 producida en el cristizador de vacío 109 se deja sedimentar y las aguas madre del sobrenadante 115, que contienen algo de PMIDA sin reaccionar, se decantan y se pueden reciclar al sistema de reacción, generalmente al CSTR 101. Un glifosato de grado técnico sólido se puede recuperar de la suspensión de flujo inferior 117 que sale de la etapa de decantación. De acuerdo a la alternativa opcional del procedimiento ilustrada en la Fig. 1, la suspensión del cristizador de vacío concentrada 117 por debajo del flujo de la decantación se divide en dos fracciones. Una fracción 119 se mezcla con la suspensión de cristales que sale del cristizador evaporador 111 y se dirige a una centrífuga 121 que separa un producto ácido de glifosato de grado técnico cristalino sólido que puede utilizarse o venderse en forma de una torta de centrífuga húmeda sólida o después de haber secado de una manera convencional la torta de centrífuga. La otra fracción de suspensión por debajo del flujo del cristizador de vacío 123 se dirige a otra centrífuga 125 que separa un producto cristalino sólido que se utiliza para preparar una solución de sal de glifosato concentrada. Para este propósito, los sólidos 126 que salen de la centrífuga 125 se dirigen a un depósito de procesamiento salino 127 en el que se neutralizan con una base tal como hidróxido de potasio (KOH) o isopropilamina en un medio acuoso a una concentración típica de aproximadamente 400 a aproximadamente 650 gramos por litro, de equivalente de ácido.

Las aguas madre 129 de la centrífuga 125 contienen PMIDA en una proporción suficiente para justificar el reciclado de al menos una parte de las mismas al reactor 101. Las aguas madre 131 de la centrífuga 121 se dividen en una fracción de purga 133, que se retira del procedimiento y una fracción de reciclado 135, que se devuelve al cristizador evaporador 111.

Además del PMIDA que no ha reaccionado, la solución de reacción de oxidación generalmente contiene pequeñas proporciones de otras impurezas que son inocuas pero generalmente ineficaces como herbicidas y que pueden poner en peligro la etapa de cristalización y/o reducir la productividad. Estas deben ser en última instancia eliminadas del procedimiento, en parte a través de la purga 133 y en parte como componentes menores de los productos de glifosato. Para equilibrar la proporción de impurezas purgadas en la fracción 133 con las eliminadas en el producto concentrado de sal de glifosato acuoso, se proporciona una línea de transferencia de aguas madre 139 para la transferencia opcional de aguas madre de la línea 135 al tanque de neutralización 127.

La Fig. 2 ilustra un ligero refinamiento del procedimiento de la Figura. 1 en el que la suspensión de cristales que sale del cristizador evaporador 111 se divide entre la centrífuga 121 y una centrífuga paralela 137. La torta húmeda de la centrífuga de la centrífuga 121 se retira del procedimiento y se puede utilizar o vender como un producto ácido de glifosato de calidad técnica sólido, pero la torta húmeda 134 de la centrífuga 137 se dirige al tanque 127 para su uso

en la preparación de un concentrado de sal de glifosato. El drenaje de las aguas madre de ambas centrífugas 121 y 137 se combina como corriente 131 que se divide entre corriente de purga 133 y corriente 135 que se recicla al cristalizador evaporador.

5 En el funcionamiento del procedimiento de oxidación continua representado en las Figs. 1 y 2, una suspensión que comprende una solución acuosa que comprende de aproximadamente 6,5 % a aproximadamente 11 % en peso de PMIDA se introduce continuamente en CSTR 101. El medio de reacción acuoso formado en CSTR 101 puede contener generalmente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 %, más generalmente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 5 % en peso de un catalizador de metal noble en partículas en suspensión en el mismo. Por ejemplo, el catalizador puede comprender un metal noble bifuncional sobre catalizador de carbono como se describe en las Patentes US-6.417.133, US-6.603.039, US-6.586.621, US-6.963.009 y US-6.956.005, Solicitud de los Estados Unidos N.º de publicación US 2006/0020143 A1 y la Publicación Internacional N.º WO 2006/031938 A2, que se incorporan expresamente en el presente documento por referencia. Una fuente de oxígeno, por ejemplo, aire o, preferiblemente, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno sustancialmente puro, se burbujea en el medio de reacción acuoso dentro del reactor 101 a presión en el intervalo de aproximadamente 723,94 kPa a aproximadamente 861,84 kPa y la reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 115 °C. Generalmente, una conversión de PMIDA en glifosato en el intervalo de aproximadamente 82 % a aproximadamente 85 % se realiza en reactor 101. La solución de reacción que contiene el catalizador en suspensión que sale de CSTR 101 fluye a una segunda etapa en el CSTR 103 que funciona sustancialmente en las mismas condiciones de temperatura que CSTR 101, pero con oxígeno burbujeadado a una presión de oxígeno en el intervalo de aproximadamente 586,05 kPa y aproximadamente 689 kPa. La conversión de PMIDA alcanzada en la salida del reactor 103 está generalmente en el intervalo de aproximadamente 90 % a aproximadamente 97 % (es decir, la conversión en el segundo reactor es de aproximadamente 8 % a aproximadamente 15 %, en base al PMIDA cargado en el reactor 101).

25 La solución de reacción con el catalizador en suspensión que sale de CSTR 103 fluye a un tercer CSTR 105. El oxígeno se rocía en el reactor 105 a una presión en el intervalo de aproximadamente 413,68 a aproximadamente 551,58 kPa. Generalmente, la temperatura de reactor 105 se mantiene sustancialmente en el mismo intervalo que los reactores 101 y 103. La conversión en el reactor 105 es generalmente de 3 % a 5 %, en base al PMIDA que entra en el reactor 101, lo que resulta en una conversión total del PMIDA en el sistema de reacción continuo de aproximadamente 97 % a aproximadamente 99,5 %.

30 Los reactores de 101 a 105 son descargados bajo control por realimentación de la presión. En un modo preferido de funcionamiento, el caudal de oxígeno que llega a cada reactor se controla para establecer y mantener un consumo objetivo del oxígeno que se introduce en el reactor en la oxidación de PMIDA y los subproductos de reacción tales como formaldehído y ácido fórmico. El consumo proporcional de oxígeno introducido en el reactor se denomina en el presente documento como la utilización de oxígeno. En funcionamiento convencional, la presión se establece preferiblemente a un nivel que proporciona una utilización de oxígeno de al menos 60 %, preferiblemente al menos aproximadamente 80 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 %. De acuerdo con la utilización de oxígeno preferida, la alimentación de oxígeno se divide entre una serie de CSTR generalmente en proporción a la velocidad de reacción que prevalecen en cada uno de los reactores. Preferiblemente, los reactores están dimensionados para proporcionar un tiempo de residencia eficaz para llevar a cabo una fracción sustancial de la conversión en la primera de una serie de, por ejemplo, tres CSTR. Por ejemplo, 65 % a 80 % del oxígeno se puede alimentar al primero de tres reactores, 20 % a 30 % al segundo y 1 % a 5 % al tercero. Por lo general, la reacción en todos, salvo en el último de una serie de CSTR es de pseudo cero en PMIDA. Se cree que este comportamiento de reacción de orden cero es debido a la reacción de transferencia de masa limitada durante esta parte del procedimiento. En condiciones de acabado en el último reactor, la reacción no es de orden cero en el PMIDA, es por ejemplo, aproximadamente de primer orden. Como se explica a continuación en el presente documento, a medida que envejece la masa de catalizador, se desactiva, la conversión se puede mantener mediante el aumento de las velocidades de flujo de oxígeno, en la misma o diferentes asignaciones de oxígeno entre los reactores (por ejemplo, en el procedimiento de las Figs. 1 y 2 mediante el aumento de la proporción de oxígeno introducido en el reactor 101 o 103), para lograr más de la conversión en los reactores aguas arriba del último reactor.

50 Cuando la utilización de oxígeno es relativamente alta, especialmente cuando es mayor que 80 % o 90 %, se ha encontrado que el contenido de PMIDA del efluente del reactor final está generalmente en el intervalo de aproximadamente 800 a aproximadamente 2.500 ppm en peso en base de una solución, es decir, de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 25.000 ppm en peso en base al glifosato. Cuando el glifosato se recupera por cristalización a partir de la solución de reacción en la forma descrita anteriormente, el contenido de PMIDA del producto(s) glifosato es generalmente sustancialmente mayor que en la solución de reacción del producto que sale del reactor 105. Debido al reciclado de las aguas madre que contienen PMIDA, las soluciones de alimentación del cristalizador acuosas a partir de las que cristaliza el glifosato contendrán generalmente PMIDA en una relación respecto al glifosato que es al menos 25 % más alta, o en diversas operaciones del estado estacionario, al menos 50 % más alta, que la relación entre PMIDA y glifosato en la solución de reacción del producto, en general sustancialmente más del 50 % mayor (en un procedimiento de reacción de oxidación por lotes la concentración de PMIDA en la solución de alimentación del cristalizador puede ser ≥ 3 veces la concentración en la solución de reacción de oxidación, más generalmente $\geq 5x$, incluso más generalmente $\geq 8x$). El grado de acumulación de PMIDA está limitado por el volumen de la fracción de purga 133. Sin embargo, cuando un procedimiento del tipo ilustrado en

las Figs. 1 y 2 ha alcanzado sustancialmente el funcionamiento en el estado estacionario, un intervalo de PMIDA de aproximadamente 800 a 2.500 ppm en peso en la solución de reacción final puede generalmente traducirse en una concentración de 2.000 a 6.000 ppm en peso en base de glifosato en el producto glifosato final, a condición de que se proporcione una corriente de purga en el que una fracción razonable, tal vez hasta el 10 %, del PMIDA contenida en la solución de reacción se purga del procedimiento. Cuando se produce más de una forma de producto, por ejemplo, cuando se proporciona el producto tanto en forma de producto ácido de glifosato en partículas de grado técnico sólido y una solución concentrada de una sal de glifosato, el contenido de PMIDA puede variar entre los productos plurales, dependiendo en parte de la dirección y la división de las diversas corrientes del procedimiento en el esquema de recuperación de producto.

Se entenderá que se puede utilizar una variedad de otros esquemas para la preparación de una solución de reacción de glifosato mediante la oxidación catalizada de un sustrato de PMIDA y para la recuperación del producto(s) de glifosato a partir de una solución de reacción de glifosato en forma de un producto de glifosato de calidad técnica sólido y/o solución de sal de glifosato concentrada. Por ejemplo, la solución de reacción filtrada puede ser dirigida en su totalidad a un cristizador evaporador y el producto recuperado de la suspensión del cristizador en un filtro o centrífuga para su uso ya sea como ácido de glifosato o en la preparación de una solución de sal de glifosato concentrada. En tal procedimiento, las aguas madre se pueden dividir en una fracción de purga y una fracción que se recicla al cristizador evaporador. Como alternativa, toda o una parte de las aguas madre que no se purgan pueden ser reciclada al sistema de reacción de oxidación. Se conocen varios sistemas de reacción de oxidación para la oxidación catalítica de un sustrato de PMIDA y esquemas de procedimiento alternativos para la recuperación de diversos productos de glifosato de la solución de reacción de oxidación, incluidos los esquemas que utilizan la cristalización de vacío sustancialmente adiabática y se describen, por ejemplo, por Hauptfear et al. en la Patente US-7.015.351 y la Solicitud de los Estados Unidos N.º de Publicación US 2005/0059840 A1, cuyos contenidos en su totalidad se incorporan expresamente en este documento por referencia.

El procedimiento como se describe anteriormente se puede operar de forma rutinaria para generar una solución de reacción de un producto que sale del sistema de reacción que tiene un contenido de PMIDA residual de no más de aproximadamente 0,25 % en peso (2.500 ppm en peso), en base a la solución de reacción y de forma que el glifosato recuperado de esta solución de acuerdo con el procedimiento que se ilustra en la Fig. 2 generalmente tiene un contenido de PMIDA no mayor de aproximadamente 0,6 % en peso (6.000 ppm en peso), en base de glifosato.

Recientemente se ha descubierto que, para algunas aplicaciones, es deseable producir un producto de glifosato que tiene un contenido PMIDA no mayor que aproximadamente 600 ppm en peso, en base de glifosato. Además, se ha determinado que una solución acuosa concentrada de sal de glifosato y un producto de ácido de glifosato sólido, teniendo cada uno un contenido de PMIDA en base de glifosato de <600 ppm en peso, se puede producir sistemáticamente de acuerdo con el procedimiento de las Figs. 1 y 2, a condición de que la conversión sea suficiente para reducir el contenido de PMIDA de la solución de reacción del producto a aproximadamente 45 a 60 ppm en peso más un incremento correspondiente a cualquier fracción de PMIDA que pueda separarse en el sistema de recuperación de producto y devolverse al reactor en fracciones de reciclado como corrientes de aguas madre 115 y 129. Por ejemplo, para lograr una concentración objetivo de 50 ppm en base a la velocidad de producción de glifosato, donde la velocidad de reciclado de PMIDA es 200 ppm sobre la misma base (es decir, la relación entre la velocidad a la que el PMIDA entra en la zona(s) de reacción de oxidación en la corriente de reciclado y la velocidad a la que el glifosato sale de la corriente de solución de la reacción del producto), se puede tolerar una concentración de PMIDA residual de aproximadamente 250 ppm en la solución de reacción del producto que sale del reactor 105. En ausencia de reciclado significativo de PMIDA al sistema de reacción, como, por ejemplo, en un procedimiento de reacción por lotes típico, el contenido de PMIDA de la solución de reacción del producto se reduce preferiblemente al nivel buscado en el producto PMIDA. Sin embargo, los niveles más altos todavía se pueden tolerar en el sentido de que el procedimiento de recuperación de producto incluye medios para purgar una fracción enriquecida en PMIDA, tales como por intercambio iónico de PMIDA a partir de glifosato como se describe a continuación en el presente documento.

En la fabricación comercial de glifosato, se han obtenido ocasionalmente e incidentalmente bajos niveles de PMIDA en la solución de reacción del producto, eficaces para producir un producto de glifosato que tiene un contenido de PMIDA no mayor que aproximadamente 600 ppm sin purga excesiva o técnicas especiales de separación, de forma transitoria en determinadas condiciones de funcionamiento en el estado no estacionario, por ejemplo, durante el inicio de un procedimiento de glifosato. Sin embargo, antes de la presente invención, no se había obtenido de forma deliberada, sistemática o fiable un contenido de PMIDA bajo o controlado de otra forma. En el funcionamiento sostenido de los sistemas comerciales convencionales para aplicaciones comerciales conocidas, la generación de tales contenidos extra bajos de PMIDA no estaría justificada, debido a las disminuciones en el rendimiento, la productividad y/o la calidad (con respecto a las impurezas de subproductos tales como AMPA y NMG) incurridas en las condiciones que podrían haber sido eficaces para tal operación sostenida.

Se han descubierto varias estrategias en el procedimiento para controlar sistemáticamente y de forma permanente el contenido de PMIDA de la solución de reacción del producto y en particular a un nivel por debajo de aproximadamente 60 ppm, o por debajo de la suma de aproximadamente 60 ppm y un incremento, en su caso, que corresponde a reciclar el PMIDA sin reaccionar de otras operaciones del procedimiento, por ejemplo, en el reciclado a la zona de reacción de oxidación de la operación de recuperación del producto de glifosato en el procedimiento

continuo ilustrado en las Figs. 1 y 2 o de otras etapas de procesamiento adicionales tales como la conversión de PMIDA en el N-óxido de acuerdo con los procedimientos de las Patentes US-5.043.475, US-5.077.431 y/o US-5.095.140. Además o como alternativa a tales modificaciones en el sistema de reacción, se han ideado modificaciones en el procedimiento de recuperación de glifosato para recuperar un producto de glifosato con bajo contenido de PMIDA, por ejemplo, <600 ppm, en cualquiera de una pluralidad de productos, o en todos los productos de glifosato del procedimiento.

Se han desarrollado otros esquemas para la generación de una solución de reacción que tiene un contenido de PMIDA sin reaccionar de <250 ppm sobre una base de campaña y/o modificar el procedimiento de recuperación de glifosato en una base campaña para producir un producto de glifosato que tiene un contenido PMIDA <600 ppm.

10 MODIFICACIONES EN LAS CONDICIONES Y SISTEMAS DE REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE PMIDA

Se ha descubierto que el flujo de oxígeno al reactor(es) se puede ajustar opcionalmente de una manera que se reduzca la concentración de PMIDA en la solución de reacción final, resultando en una disminución general proporcional en el contenido de PMIDA del producto o productos glifosato. En general, se ha encontrado que aumentando el flujo de oxígeno en uno o más de los reactores se potencia la conversión de PMIDA en glifosato. La relación exacta entre el flujo de oxígeno y la conversión de PMIDA varía significativamente con el resto de las condiciones del procedimiento, con la naturaleza del catalizador, con la edad y concentración del catalizador, con el funcionamiento en lotes frente a continuo, con el rendimiento del producto, y con las peculiaridades de la configuración de un reactor específico, su punto de alimentación de oxígeno, sistema de agitación y patrones de flujo de gas. Sin embargo, los expertos en la técnica pueden ajustar fácilmente la velocidad de flujo de oxígeno para un reactor específico o una serie de reactores para obtener una respuesta deseada en el aumento de la conversión de PMIDA. A modo de ejemplo, cuando un sistema de reacción continuo del tipo ilustrado en la Fig. 1 está funcionando a un nivel de PMIDA residual de 800 a 1.500 ppm en la solución de reacción que sale de CSTR 105, el contenido de PMIDA de la solución de reacción del producto puede reducirse hasta de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 ppm mediante un aumento proporcional en la suma de los caudales de oxígeno a los reactores 101 a 105 de más o menos de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 % respecto a la suma de las velocidades de flujo que produce un contenido de PMIDA de 800 ppm en condiciones de procedimiento por lo demás idénticas, o mediante el ajuste de la temperatura de reacción o la intensidad de la agitación en la zona de reacción. Como alternativa, dicha reducción en el contenido de PMIDA de la solución de reacción del producto se puede lograr aumentando la velocidad de flujo de oxígeno a la última de la serie de reactores, reactor 105, en al menos aproximadamente 5 %, generalmente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 % respecto a la velocidad de flujo que produce un contenido de PMIDA de 800 ppm en condiciones de reacción por lo demás idénticas.

Durante un período prolongado de las operaciones, el catalizador puede desactivarse en la medida en la que ya no se puede lograr la conversión deseada mediante el ajuste del flujo de oxígeno a la última de una serie de CSTR. Sin embargo, hasta un límite definido por la vida del catalizador útil (o con el aumento o sustitución parcial con catalizador nuevo), la conversión deseada puede aún ser mantenida aumentando progresivamente el flujo de oxígeno a los reactores anteriores, por ejemplo, los reactores 101 y 103 en las Figs. 1 y 2. Preferentemente, el caudal de oxígeno se incrementa suficientemente para aumentar realmente la conversión en la solución de reacción que sale del penúltimo reactor, de modo que la función impuesta en el último reactor se reduce. Por lo tanto, se obtiene la conversión final deseada a pesar de que la productividad del último reactor *per se* disminuye. La conversión también se puede aumentar mediante el aumento de tiempo de residencia en los reactores. Como los expertos en la técnica apreciarán, existe un número infinito de combinaciones de caudales a los respectivos reactores para conseguir el nivel deseado de PMIDA en la solución de reacción del producto.

En un sistema de reacción por lotes, el contenido de PMIDA de la solución de reacción opcionalmente se puede reducir mediante la ampliación del ciclo durante el cual se rocía una fuente de oxígeno en el medio de reacción acuoso. Para una determinada operación, un ciclo de flujo de oxígeno convencional puede ser identificado por cualquier medio convencional conveniente, como, por ejemplo, mediante el análisis periódico de muestras del reactor. Cuando el rendimiento como una función del tiempo es razonablemente sistemático, el momento de la carga puede ser suficiente y la toma de muestras puede no ser necesaria. En cualquier caso, se ha descubierto que, mediante la ampliación del ciclo de burbujeo de oxígeno de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 minutos, más generalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 minutos, la conversión de PMIDA se puede aumentar para reducir el contenido de PMIDA residual desde un intervalo de aproximadamente 275 a aproximadamente 350 ppm hasta un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 ppm o incluso menor.

La consecución de un bajo contenido de PMIDA en la corriente de producto de reacción acuosa filtrada por el aumento de flujo de oxígeno o ciclo de procedimiento por lotes extendido normalmente implica una disminución modesta en el rendimiento de glifosato y un aumento en la concentración de ciertas impurezas, fundamentalmente ácido aminometilfosfónico ("AMPA"). Cuando se utiliza un metal noble sobre catalizador de carbono para la reacción, estos esquemas pueden también tener como resultado un aumento de la velocidad de desactivación del catalizador, lo que resulta en un mayor consumo de catalizador. Sin embargo, el contenido de PMIDA reducido generalmente proporciona un beneficio en aquellas aplicaciones en las que es deseable utilizar un producto de glifosato que tiene un bajo contenido de PMIDA, tales como en la preparación de composiciones herbicidas de glifosato para el control

de malas hierbas en cultivos de algodón modificados genéticamente, que compense los efectos adversos sobre el rendimiento y el menor aumento de impurezas.

5 De acuerdo con la invención, se han identificado varias modificaciones adicionales al sistema de reacción que se pueden utilizar en lugar de, o en combinación con el aumento del flujo de oxígeno como se ha descrito anteriormente.

Como alternativa, o además de aumentar el flujo de oxígeno al reactor(es), el aumento de la conversión de PMIDA puede lograrse mediante la operación a una temperatura de reacción relativamente alta dentro del intervalo anteriormente mencionado de aproximadamente 70 °C a 140 °C, y/o por modificación del sistema catalizador.

10 La conversión de PMIDA se promueve por la operación a temperatura elevada, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 110 °C o superior, generalmente de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 125 °C. Dado que una temperatura más alta conduce a una mayor formación de subproductos, tales como por oxidación de glifosato a AMPA, la temperatura preferiblemente no aumenta más de lo necesario, ya sea sola o en combinación con otras modificaciones, tales como el caudal de oxígeno, para lograr el nivel objetivo de PMIDA. Un efecto significativo sobre la conversión se puede lograr mediante la operación en el intervalo de aproximadamente 115 °C a aproximadamente 125 °C, o tal vez de manera óptima en el intervalo de aproximadamente 118 °C a aproximadamente 125 °C.

20 El sistema catalizador puede ser modificado por un aumento de la carga de metal noble sobre el catalizador de carbono, mediante la adición de carbono activado al sistema de catalizador y/o por alteración de la selección de promotor para el metal noble sobre catalizador de carbono. También se ha encontrado que la actividad del catalizador se puede mejorar mediante la selección de las condiciones de calcinación, el control de la atmósfera de calcinación y otras condiciones que prevalecen durante la preparación de un metal noble sobre catalizador de carbono, como se describe, por ejemplo, en la Publicación Internacional N.º WO 2006/031938 A2. Si una carga de catalizador fresco se incrementa más allá de un nivel umbral, por ejemplo, por encima de una concentración en el intervalo de aproximadamente 1,5 % a aproximadamente 2 % en peso, el efecto puede ser el aumento de la oxidación de PMIDA a IDA en lugar de glifosato. Sin embargo, mientras que el PMIDA puede oxidarse a AIF dando como resultado una pérdida global de selectividad, el efecto neto sigue siendo reducir el contenido de PMIDA del producto glifosato final. Por otra parte, cuando una masa de catalizador se ha utilizado a través de un número sustancial de reciclados, la actividad de la masa de catalizador puede aumentarse útilmente purgando alguna fracción del catalizador gastado y añadiendo catalizador fresco en su lugar. Cuando se sigue este procedimiento, la conversión de PMIDA puede ser mejorada de manera significativa sin formación significativa de IDA, es decir, la selectividad a glifosato se puede conservar sustancialmente.

35 Un catalizador de carbono activado tal como el catalizador que se describe por Chou en la Patente US-4.624.937, es altamente eficaz para la oxidación de PMIDA en glifosato, aunque no es tan eficaz para la oxidación del subproducto especie C₁ tal como formaldehído y ácido fórmico. El catalizador de carbono también es relativamente barato en comparación con el metal noble del catalizador de carbono, aunque se consume generalmente a una velocidad sustancialmente mayor. Por lo tanto, una adición bastante liberal de catalizador de carbono ya sea a un reactor por lotes, o al último de una serie de CSTR en cascada (por ejemplo, en una proporción de al menos aproximadamente 1,5 % en peso, generalmente de aproximadamente 2,5 % a aproximadamente 3,5 % en peso, en base al metal noble en la carga del catalizador de carbono) puede reducir materialmente el contenido de PMIDA residual en la solución de reacción final.

45 Ciertos metales de transición tales como Bi y Te son eficaces como promotores para mejorar la eficacia de un metal noble sobre catalizador de carbono para la oxidación del subproducto especie C₁ tales como formaldehído y ácido fórmico. Sin embargo, los datos indican que la oxidación del PMIDA puede ser retardada ligeramente por tales promotores, quizás dirigiendo el oxígeno para que esté en contacto y reaccione con la especie C₁ en preferencia a PMIDA. Cuando se utiliza ya sea solo o en combinación con carbón activado para la preparación de glifosato con bajo contenido de PMIDA, un catalizador de metal noble puede no tener ningún promotor, o tener un promotor cuya identidad y carga se selecciona para minimizar cualquier efecto negativo sobre la cinética de la oxidación de PMIDA. A este respecto, un reactor particular, tal como el reactor final en una serie de CSTR, puede ser dedicado a la extinción sustancial de PMIDA y al uso de un catalizador que no tiene promotor, o en el que se selecciona el promotor para ser favorable a la oxidación de PMIDA, se puede limitar al reactor dedicado.

55 Debido a que otros efectos térmicos son mínimos, una vez se ha alcanzado una conversión relativamente alta, un reactor de acabado, tal como el reactor final en una serie de reactores continuos, puede ser fácilmente operado como un reactor de flujo, por ejemplo, con un lecho de catalizador fijo, en lugar de un reactor de retromezclado, a fin de aumentar la fuerza motriz para la extinción del PMIDA. Por otra parte, tal reactor de acabado se puede añadir, por ejemplo, como reactor n + 1 después de una serie de n CSTR, por ejemplo como el cuarto reactor que sigue al reactor 105 de la Fig. 1. Opcionalmente, el catalizador cargado en tal reactor puede predominantemente o exclusivamente comprender carbón activado.

Con el fin de reducir al mínimo el PMIDA residual en la solución de reacción del producto que sale de la etapa final de un sistema de reacción de tanque agitado continuo en cascada, es útil minimizar el cortocircuito de medio acuoso

desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor. Así, de acuerdo con los principios conocidos en la técnica, se puede seleccionar el punto de alimentación, punto de salida, deflector de matriz, patrón de agitación e intensidad de agitación para reducir al mínimo el alcance del cortocircuito. Cuando un CSTR está provisto de un intercambiador de calor externo a través del cual se hace circular la mezcla de reacción para la eliminación del calor de reacción, la mezcla de reacción convenientemente se puede retirar del reactor a un puerto de flujo hacia adelante en la línea de circulación. Ventajosamente, la entrada para el medio de reacción se puede colocar en la misma línea de circulación aguas abajo de la abertura de salida a una distancia suficiente para evitar cualquier cortocircuito debido a la retromezcla axial. Por ejemplo, el puerto de salida se puede colocar en la línea de circulación aguas arriba del intercambiador de calor y el puerto de entrada puede estar situado inmediatamente aguas abajo del intercambiador de calor.

De acuerdo con la invención, se pueden utilizar otras modificaciones del procedimiento fuera del sistema de oxidación de PMIDA principal para reducir el contenido de PMIDA del producto(s) de glifosato terminado. Tales modificaciones adicionales, como se describe a continuación en la siguiente memoria, se pueden utilizar junto con o en lugar de cualquier combinación de las modificaciones en el sistema de reacción que se han descrito anteriormente.

Purga del PMIDA

Por ejemplo, en el procedimiento de la Fig. 1, el volumen de la fracción de corriente de purga 133 se puede aumentar con relación a la fracción de reciclado 135 de las aguas madre del cristizador evaporador, reduciendo así el inventario de estado estacionario del PMIDA en la zona de recuperación del producto glifosato del procedimiento. La extensión de la purga requerida para obtener una especificación dada para una forma dada de producto glifosato varía en función del contenido de PMIDA de la corriente de producto de reacción filtrada y el equilibrio exacto de materiales del procedimiento general y sobre todo el equilibrio de materiales de la zona de recuperación de glifosato. El efecto del aumento de la purga puede intensificarse mediante un lavado más extendido de los sólidos separados de glifosato que se obtienen como una torta de centrífuga en las centrífugas 121 y 125, o en filtros o centrífugas que pueden ser utilizados en los esquemas alternativos para la recuperación del producto. El aumento de volumen de lavado se integra normalmente en el esquema de purga, ya sea porque el propio líquido de lavado debe ser purgado; o, si el líquido de lavado se combina con una o más de las corrientes de agua madre de reciclado, aumenta ligeramente la cantidad de PMIDA que debe ser purgado del procedimiento. En cualquier caso, el volumen neto de purga generalmente se incrementa en un incremento que corresponde al volumen de la solución de lavado. Un aumento del volumen de lavado puede lograrse independientemente de la fracción de purga donde la calidad de la solución de lavado permite su uso en la preparación de la solución acuosa de PMIDA que se introduce en el sistema de reacción.

Intercambio iónico

En una realización alternativa adicional de la invención, el PMIDA puede ser eliminado de una o más corrientes del procedimiento por intercambio iónico. Para conseguir la eliminación del PMIDA por intercambio iónico se pueden seguir varias opciones. Por ejemplo, se puede utilizar una columna de intercambio iónico para eliminar el PMIDA de las aguas madre a medida que se recicla de la centrífuga con cristizador evaporador 121 (y/o 137) antes de la separación de la fracción de purga 133 o en la fracción de aguas madre de reciclado 135 después de la separación de la fracción de purga, o en la corriente 129 de la centrífuga 125. Opcionalmente, o adicionalmente, se podría colocar un intercambiador de iones en la corriente de solución de reacción filtrada por delante del punto en el que se divide entre el cristizador de vacío 109 y el cristizador evaporador 111 en la Fig. 1.

En un sistema de intercambio iónico, la corriente que transporta el PMIDA se pone en contacto con una resina de intercambio aniónico, preferentemente una resina de intercambio aniónico que tiene una mayor afinidad por el anión PMIDA más fuertemente ácido que para el anión glifosato relativamente más débilmente ácido y para muchos de los otros compuestos en esta corriente. Debido a que la corriente del procedimiento a partir de la cual el PMIDA generalmente se va a eliminar tiene una alta relación entre glifosato y PMIDA, la afinidad de la resina por el PMIDA debe ser significativamente mayor que su afinidad por el glifosato. Una separación eficaz del PMIDA se ve reforzada cuando la afinidad de la resina de PMIDA es al menos dos veces, tres veces, cuatro veces, cinco veces, 10 veces, 20 veces o hasta 100 veces su afinidad por el glifosato. Se prefieren resinas de intercambio débilmente básicas. Los sitios funcionales de las resinas de intercambio aniónico de base débil convencionales comprenden generalmente aminas secundarias o aminas terciarias. Las resinas de intercambio aniónico disponibles generalmente comprenden, por ejemplo, un polímero de estireno butadieno que tiene un sitio de amina secundaria o terciaria que puede estar protonado en solución ácida para funcionar como un intercambiador de aniones. Resinas comercialmente disponibles adecuadas incluyen, por ejemplo: AMBERLYST A21, AMBERLITE IRA-35, AMBERLITE IRA-67, AMBERLITE IRA-94 (todas de Rohm & Haas, Philadelphia, PA), DOWEX 50 X 8-400 (Dow Chemical Company, Midland, MI), LEWATIT MP-62, IONAC™ 305, IONAC™ 365 e IONAC™ 380 (Sybron Chemicals, Birmingham, NJ) y DUOLITE™ a-392 (Diamond Shamrock Corp., Dallas, TX).

Una complicación en la eliminación del PMIDA por intercambio iónico puede surgir de la presencia de una fracción sustancial de cloruros en la solución de reacción filtrada, que en última instancia tiende a concentrarse un poco en la solución, sometida a intercambio iónico, tal como las aguas madre 131 del cristizador evaporador. Cuando una

solución ácida tal como la solución de reciclado de las aguas 131 pasa a través de una resina de intercambio aniónico, los iones de cloruro se retienen en los sitios de amina protonada preferentemente del PMIDA. Cuando este es el caso, dos columnas pueden situarse generalmente en serie, donde la primera columna está dedicada a la eliminación de los iones de cloruro, ya sea con una resina de intercambio aniónico de base fuerte o débil y el efluente de la primera columna pasa a través de una segunda columna que comprende una resina de intercambio de base débil en la que se elimina el PMIDA. Cada columna se puede eluir y la resina de intercambio aniónico se regenera por el paso de una solución cáustica, generalmente hidróxido de sodio (NaOH), a través de la columna.

La solución de la que se extrae el PMIDA y/o los cloruros se pasa a través de la columna en la que se produce el intercambio deseado hasta que se observa el avance del ion que ha de ser eliminado en el efluente de la columna. El avance puede ocurrir cuando toda la columna ha alcanzado un nivel de equilibrio de ion cloruro o PMIDA como sea el caso. A medida que se acerca a la saturación, la capacidad de la columna para el anión objetivo se puede reducir en cierta medida por la presencia de los aniones de componentes que son de acidez comparable a la del anión objetivo, por ejemplo, fosfato y N-formilglifosato ("NFG"). La saturación puede ser determinada por cualquier medio convencional de detección, incluyendo, por ejemplo, la conductividad, la absorbancia de la luz (254 nm), el pH y similares. En un procedimiento preferido, el avance del PMIDA se detecta mediante el control de la conductividad del eluato de la columna. Por ejemplo, como se describe en mayor detalle a continuación, se puede aplicar un potencial entre un electrodo de trabajo y otro electrodo sumergido en el eluato de la columna o una muestra del mismo y se hace una medición de una función de la energía consumida en el mantenimiento de una densidad de corriente seleccionada o una diferencia de potencial seleccionada entre los electrodos. Opcionalmente, se puede conseguir el punto final de un ciclo de intercambio iónico por control volumétrico de la cantidad de solución acuosa que pasa a través de la columna (es decir, la cantidad acumulada de aguas madre u otra corriente que contiene PMIDA que pasa a través del lecho de intercambio aniónico con relación al volumen del lecho, generalmente expresada en "volúmenes de lecho").

Después de completarse un ciclo de intercambio iónico, la columna puede eluirse para eliminar el anión que se ha recogido en la misma.

Una columna en la que se han recogido los cloruros se puede eluir con una solución cáustica, por ejemplo, NaOH, para regenerar los sitios amina libres y producir una solución de sal de eluato que generalmente puede desecharse. La sustancia cáustica intersticial se elimina por lavado de la columna con agua. Salvo que se elimine la solución cáustica intersticial, esta se recicla al cristizador con un impacto adverso en la cristalización.

Una columna en la que se ha recogido el PMIDA puede primero ser lavada con agua para desplazar el líquido de procedimiento de la columna. A continuación, la columna puede eluirse con un ácido fuerte tal como HCl para eliminar el PMIDA para la recuperación y luego generalmente regenerarse con una solución cáustica tal como NaOH y después lavarse con agua para eliminar la solución cáustica intersticial. El eluato que comprende PMIDA puede ser reciclado al sistema de reacción para la conversión adicional del PMIDA en glifosato. Ejemplos ilustrativos de ácidos que pueden ser utilizados para la elución del PMIDA de una columna de intercambio iónico incluyen ácidos minerales fuertes tales como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. En diversas realizaciones, la resina de intercambio iónico puede ponerse en contacto con una solución de lavado, o múltiples soluciones de lavado durante una serie de etapas de lavado posteriores a la elución. Soluciones de lavado adecuadas incluyen, por ejemplo, agua, una solución tampón, una base fuerte tal como KOH, NaOH o NH₄OH o una base débil tal como Na₂CO₃.

Durante la elución de una columna cargada con PMIDA, el efluente de la columna se controla en cuanto a la base conjugada del ácido fuerte, por ejemplo, ion cloruro cuando se detecta Cl⁻ en el efluente. Tras la aparición de los cloruros, termina el reciclado del eluato a la etapa de oxidación del PMIDA y la columna se lava con agua, después con solución cáustica y luego de nuevo con agua para volver al estado de amina libre. Si se desea, se pueden utilizar tampones y/o disolventes en el lavado de la columna después de la elución, pero esto normalmente no es necesario ni útil.

El intercambio iónico puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o elevada. Más particularmente, las aguas madre de la centrifuga con cristizador evaporador 121 (y/o 137) se pueden tratar con una resina de intercambio iónico sin calentamiento o enfriamiento antes de la introducción en la columna de intercambio iónico. Generalmente, esta corriente tiene una temperatura en el intervalo de aproximadamente 45 °C a aproximadamente 85 °C, más generalmente de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 75 °C. Las dimensiones de la columna y los caudales a través de la columna se rigen por los principios de diseño de columna estándar y se pueden determinar fácilmente por un experto en la técnica.

Si se desea, se puede proporcionar una tercera columna aguas abajo de la columna de PMIDA para la recuperación de glifosato por intercambio iónico. Véase, por ejemplo, el procedimiento como se describe en la patente US-5.087.740, la cual se incorpora expresamente por referencia en el presente documento.

En diversas realizaciones, se puede proporcionar una columna adicional de intercambio iónico para la recuperación de platino u otro metal noble que pueda haber sido lixiviado del catalizador utilizado en la oxidación del PMIDA. Un procedimiento para la recuperación de dicho metal noble por intercambio iónico se describe en la Solicitud de los Estados Unidos pendiente de tramitación y co-asignada N.º de Serie 11/273.410, presentada el 14 de noviembre de

2005, titulada RECUPERACIÓN DE METALES NOBLES DE CORRIENTES ACUOSAS DEL PROCEDIMIENTO (número de expediente del abogado MTC 6909.1), que también se incorpora expresamente en este documento por referencia. Preferentemente, el intercambio iónico para la recuperación del metal noble se realiza aguas arriba del intercambiador de iones usado para la separación del PMIDA o la eliminación de los cloruros.

- 5 En un procedimiento continuo tal como el ilustrado en la Fig. 1, se puede proporcionar un par de columnas de intercambio iónico en paralelo para cada operación de intercambio iónico que se lleva a cabo como parte del procedimiento. De esta manera, se puede usar una columna para la eliminación del anión objetivo, mientras que el otro se eluye y se regenera.

10 Aunque el intercambio iónico se ha descrito anteriormente con referencia a las columnas de intercambio iónico, la resina alternativamente puede ser añadida directamente con agitación como un reactivo de fase sólida a la corriente de la que el PMIDA (u otro anión objetivo) debe ser eliminado. Las operaciones de intercambio iónico se han descrito anteriormente con referencia a los procedimientos continuos descritos en las Figs. 1 y 2. La eliminación del exceso de PMIDA por intercambio iónico también es útil en un sistema de recuperación del producto glifosato simplificado en el que toda la solución de reacción del producto se dirige a una sola etapa de recuperación de glifosato, tal como un único cristizador evaporador. Generalmente, se puede usar un único cristizador donde la reacción de oxidación se lleva a cabo en un modo por lotes. En un procedimiento de este tipo, los cristales de glifosato se separan de la suspensión de cristalización por filtración o centrifugación y las aguas madre generalmente se reciclan al cristizador. En operaciones extendidas, una fracción de las aguas madre se purga para eliminar las impurezas. El intercambio iónico para la eliminación del PMIDA de las aguas madre permite la reducción de la fracción de purga necesaria para proporcionar una especificación del PMIDA dada en el producto de glifosato. Además, el PMIDA que se eliminó se puede recuperar mediante elución como se ha descrito anteriormente y se recicla al reactor de oxidación.

15 La Fig. 3 ilustra un sistema de intercambio iónico ilustrativo, que se encuentra, por ejemplo, en la corriente 131 de la Fig. 1 o 2, aguas arriba de la purga 133. Como se ilustra, el sistema comprende tres columnas en serie, una columna de recuperación de platino (u otro metal noble) 201, una columna de eliminación de cloruro 203 y una columna de eliminación de PMIDA 205. La columna 201 comprende una zona de adsorción que puede comprender carbono activado, o más generalmente una resina de intercambio aniónico de base débil, resina de intercambio aniónico de base fuerte, resina de intercambio catiónico de ácido fuerte, resina de intercambio iónico de ácido débil, resina quelante o en algunos casos, mezclas de las mismas. Resinas específicas útiles en la recuperación de platino solubilizado se describen en la Solicitud de los Estados Unidos N.º de serie 11/273.410 (número de expediente del abogado MTC 6909.1), que se incorpora expresamente en el presente documento por referencia. Preferentemente, se utiliza una resina quelante. La columna 203 comprende una zona de intercambio aniónico que contiene una resina del tipo descrito anteriormente en el presente documento para la eliminación de cloruros y la columna 205 comprende una zona de intercambio aniónico que contiene una resina del tipo descrito para la eliminación del PMIDA.

20 Aunque en la Fig. 3 solo se representa una columna para cada operación de recuperación o eliminación, generalmente se proporciona al menos un par de columnas en paralelo en cada etapa para permitir que una columna se eluya, se regenere y se lave mientras que la otra está en funcionamiento para la eliminación de Pt, Cl⁻ o PMIDA, respectivamente. Las condiciones de funcionamiento de la columna 201 se describen en Solicitud de los Estados Unidos N.º de serie 11/273.410. Como se describe adicionalmente en la solicitud antes mencionada, el avance del metal noble de la columna 201 puede ser detectado por ICP-MS, ICP-OES o AA. Un dispositivo de conductividad simple es eficaz para determinar el avance de los cloruros desde la columna 203 o 205.

25 Aunque la Fig. 3 representa columnas separadas (o pares de columnas) en serie para la eliminación del cloruro y la eliminación del PMIDA, respectivamente, las dos columnas funcionan como un único sistema de adsorción en lo que se refiere a los fenómenos de adsorción, al menos en el caso en que las propiedades de intercambio iónico de las resinas utilizadas en las columnas 203 y 205 son sustancialmente las mismas. En cualquier caso, todos los componentes adsorbibles de la solución se adsorben inicialmente en la columna 203, pero el PMIDA se desplaza progresivamente por el Cl⁻ a medida que la columna se carga. PMIDA desorbe de o pasando a través de la columna 203 se adsorbe en la resina de intercambio aniónico en la columna 205. Cuando la columna 203 (o una zona de adsorción correspondiente dentro de una sola columna) se carga con cloruro de, los últimos iones finalmente se rompen a través de en el efluente de la columna 203 (o zona correspondiente) y comienzan el desplazamiento del PMIDA de la columna 205 (o una adsorción aguas abajo correspondiente zona de una sola columna). La separación del lecho de adsorción en dos columnas facilita el seguimiento de la onda y la programación de cloruro de regeneración de resina de intercambio aniónico para operaciones sostenidas. Avance de la columna 205 puede resultar de la saturación de la resina en el mismo con PMIDA o desplazamiento de PMIDA por cloruro. En cualquier caso, avance puede ocurrir antes de que se dio cuenta de PMIDA máxima de carga, con el contenido de PMIDA del efluente aumentando progresivamente a medida que la saturación de la columna que se aproxima, el aumento en el nivel de la corriente de aguas madre de entrada cuando se alcanza la saturación. Cuando cloruro desplaza PMIDA, la carga de PMIDA alcanza un máximo y luego empieza a disminuir a medida que se desplaza por el cloruro. En el sistema representado en la Fig. 3, esta condición puede evitarse si la columna 203 se regenera tan pronto como se observa el avance del cloruro. En cualquiera de los casos, los operarios del procedimiento pueden identificar un equilibrio óptimo entre la eficiencia de eliminación de PMIDA y la carga de la columna.

Independientemente de si los iones de cloruro y de PMIDA se eliminan en lechos de adsorción físicamente separados en serie o en un solo lecho de adsorción, el sistema de adsorción puede considerarse que comprende dos zonas de adsorción distintas, una en la que están adsorbidos los cloruros y otra en la que se adsorbe el PMIDA. Sin embargo, el tamaño y la ubicación de estas zonas de adsorción no son estáticas. El límite entre las zonas se mueve a medida que avanza la ola de cloruro al desplazar la PMIDA de la resina.

En 207 se muestra un dispositivo eficaz para detectar el avance del PMIDA de la columna 205. El dispositivo comprende un par de electrodos sumergidos en la corriente que sale de la columna o una muestra de la misma y se controla para mantener una densidad de corriente de selección o imponer una tensión o esquema de tensiones de selección entre los electrodos. Cuando el dispositivo se controla para mantener una densidad de corriente de selección, el avance del PMIDA se refleja en una caída, generalmente una caída relativamente fuerte en la tensión requerida para mantener la densidad de corriente de selección. Cuando se impone una tensión de selección o una serie programada de tensiones, el avance del PMIDA se indica mediante un aumento significativo de la corriente a una tensión que es suficiente para la oxidación electrolítica de los C_1 y el PMIDA pero no del glifosato residual. Las descripciones detalladas de los dispositivos que funcionan sobre estas bases se exponen con mayor detalle a continuación.

Siempre que cualquiera de las columnas 201, 203 o 205 alcance una condición de avance, termina la introducción de las aguas madre y el componente adsorbido se recupera. En el caso de la columna 205, el PMIDA se puede eluir con un ácido fuerte tal como HCl. Ambas columnas 203 y 205 pueden ser regeneradas usando un eluyente cáustico, seguido de un lavado con agua, como se describe anteriormente. El eluato de NaCl acuoso puede desecharse. En el caso de la columna 201, el componente de metal noble puede estar opcionalmente eluido con un eluyente, por ejemplo, un eluyente ácido donde la especie de metal noble está presente en forma de catión o un eluyente cáustico en el que el metal noble está presente en un anión. Sin embargo, en el caso de la columna 201, la recuperación más cuantitativa puede generalmente conseguirse mediante la eliminación de la resina cargada de la columna, la incineración de la resina y la recuperación de metal noble de la ceniza.

La recuperación del metal noble en la columna 201 está generalmente en el intervalo entre aproximadamente 60 % y aproximadamente 85 %, o incluso más. Por lo tanto, en la operación de control de esta columna, "avance" es un término relativo y el dispositivo de detección del avance está calibrado para detectar un aumento de la señal por encima de un nivel de estado estacionario. En cualquier caso, una porción del metal noble generalmente se pierde en la corriente de purga 133 o en el concentrado del producto sal de glifosato. Cuando el PMIDA se elimina por intercambio iónico a través de la columna 205, se ha observado que una porción del metal noble que pasa a través de las columnas 201 y 203 se adsorbe en la resina contenida en la columna 205. Si esta columna se regenera o se lava con amoníaco acuoso, el platino se desorbe y en última instancia se pierde en la corriente de purga o por incorporación en el producto de sal de glifosato acuoso. Sin embargo, se ha descubierto que si la columna se regenera con una base fuerte tal como un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, NaOH o KOH y se lava con una base fuerte o agua, las especies de platino son generalmente no desorbidas, pero permanecen en la columna, lo que permite la recuperación final de esta fracción del platino mediante eliminación e incineración de la resina.

La disposición de los eluatos de las columnas 203 y 205, respectivamente, es como se describe anteriormente. El eluato ácido que comprende PMIDA generalmente se recicla al sistema de reacción. A medida que avanza la regeneración, generalmente disminuye el contenido de cloruro en la solución de regeneración cáustica que sale de la columna. Ventajosamente, una parte de la solución de regeneración cáustica, en particular que sale de la columna hacia el final del ciclo de regeneración, se puede conservar y utilizar en un ciclo de regeneración posterior en el mismo o en una columna de eliminación del PMIDA paralela.

Aunque para la columna 205 se selecciona preferentemente una resina de intercambio aniónico que tiene una sustancialmente mayor afinidad por el PMIDA que por el glifosato, parte del glifosato se elimina generalmente junto con el PMIDA de las aguas madre u otra solución que se procesa en la columna. La incidencia de la eliminación de glifosato puede ser relativamente significativa cuando la columna contiene resina fresca o recién regenerada. A medida que la PMIDA se acumula en la columna, la fracción de glifosato se mueve hacia abajo (o en cualquier caso hacia la salida de la columna) de una manera similar a la operación de una columna cromatográfica. En una realización alternativa del procedimiento, el efluente de la columna 205 se puede monitorizar no solo para el PMIDA sino también para el glifosato. A medida que la columna se carga con el PMIDA, el glifosato va avanzando. Cuando se eluye de la columna, se elimina primero una fracción de glifosato que puede ser separada para el reciclado, por ejemplo, al cristalizador evaporador. Antes de la elución, la columna se lava para la eliminación del glifosato residual atrapado en los espacios intersticiales entre las perlas de resina. El contenido de glifosato de la solución de lavado también puede ser suficiente para justificar el reciclado al cristalizador evaporador.

Cuando la operación de la columna 205 se controla mediante el uso del dispositivo 207, se puede observar que la tensión umbral a la que se obtiene una densidad de corriente significativa disminuye hasta obtener valor indicativo de la oxidación de glifosato. Tal tensión de umbral prevalece sustancialmente hasta que se aproxima el avance del PMIDA. Durante la elución, se debe observar una respuesta o requisito de tensión similar de la fracción de glifosato que puede estar dirigida, por ejemplo, a un tanque de alimentación para el cristalizador evaporador. Cuando la tensión requerida para mantener una disminución de la densidad de corriente objetivo hasta un valor indicativo de la oxidación del PMIDA, el eluato puede ser redirigido para su reciclado al reactor, o bien para la purga.

De acuerdo con una alternativa adicional para la recuperación de glifosato, una columna cargada tanto con glifosato como con PMIDA puede ser eluida inicialmente con una base relativamente débil tal como isopropilamina ("IPA") para eliminar el glifosato sorbido relativamente débilmente en forma de la sal. Opcionalmente y preferentemente, la IPA líquida pura puede ser utilizada para la elución, lo que produce un eluato que consiste en una solución relativamente concentrada de la sal de IPA de glifosato. Este eluato se puede dirigir a la neutralización y al tanque de mezcla 127 y usarse directamente en la producción de concentrados de glifosato de IPA acuosos.

De acuerdo con una alternativa del procedimiento adicional, como se mencionó anteriormente, se puede proporcionar otra columna que comprende una zona de intercambio iónico que comprende una resina eficaz para la sorción de glifosato, generalmente una columna de intercambio iónico adicional, aguas abajo de la columna 205. Esta columna no se muestra en la Fig. 3, pero se puede colocar para recibir la corriente del procedimiento que se ha transmitido a través de columnas en serie 203 y 205 o en serie a través de las columnas 201, 203 y 205.

Reactor de pulido en el procedimiento de recuperación del producto

De acuerdo con una alternativa adicional, el PMIDA se puede eliminar de las corrientes del procedimiento de recuperación del producto por oxidación catalítica a glifosato. Además de o en lugar de un reactor de acabado como se ha descrito anteriormente en el tren de reacción principal, el reactor(es) de pulido se puede colocar en una o más corrientes del procedimiento dentro de un sistema de recuperación de producto del tipo ilustrado en la Fig. 1. Por ejemplo, un reactor de este tipo podría ser colocado en la corriente de alimentación al cristalizador evaporador 111 (como un reactor de pulido pre-recuperación), en la corriente de aguas madre 131 que sale de la centrifuga con cristalizador evaporador 113 o de otro lugar del procedimiento.

Tal reactor de acabado o pulido adicional puede ser operado opcionalmente con un único catalizador de carbono. Por otra parte, ya que solo está implicada la oxidación marginal, los efectos térmicos son mínimos, por lo que es al menos potencialmente ventajoso operar el reactor como un reactor de flujo con un lecho fijo de catalizador, mejorando así la fuerza motriz para la extinción sustancial del PMIDA. Cuando el reactor se coloca en la corriente 131, por delante de la corriente de purga, el efecto sobre el rendimiento general de la oxidación marginal del glifosato a AMPA es mínimo. Los sistemas de reacción de oxidación para la preparación de soluciones de reacción de glifosato por oxidación catalítica de un sustrato de PMIDA incluyendo los reactores de acabado o de pulido pre-recuperación se describen por Hauptfear et al. en la Patente US-7.015.351, cuyo contenido total se incorpora en el presente documento por referencia.

De acuerdo con una alternativa adicional, el procedimiento puede incluir generalmente un tanque de alimentación para el filtro de catalizador 107 y una reducción mínima adicional en el contenido de PMIDA residual se puede conseguir por burbujeo de un gas que contiene oxígeno, por ejemplo, sustancialmente O₂ 100 % en el contenido del tanque de alimentación del filtro o en la suspensión del catalizador en la solución de reacción del producto en una línea que entra en el tanque de alimentación. Con el fin de evitar la sedimentación del catalizador en el tanque de alimentación del filtro, su contenido generalmente se agita, lo que puede contribuir a la distribución de oxígeno, transferencia de masa y la consiguiente oxidación del PMIDA residual. El burbujeo de oxígeno puede contribuir a la agitación.

Operaciones del cristalizador

Las opciones del procedimiento eficaces para producir un producto con un contenido relativamente bajo de PMIDA tienen implicaciones para el funcionamiento del cristalizador evaporador 111. Se ha visto que el PMIDA funciona como un solubilizante para el glifosato. Así, cuando el sistema de reacción funciona en tales condiciones que da una solución de reacción del producto filtrado con un contenido relativamente bajo de PMIDA y/o cuando la solución de reacción filtrada se hace pasar a través de un reactor de acabado para su posterior conversión de PMIDA en glifosato, y/o cuando el PMIDA se elimina de las aguas madre de reciclado por intercambio iónico, se puede reducir la solubilidad del glifosato en las aguas madre de reciclado. A una presión del sistema dada, una relación PMIDA/glifosato más baja provoca el inicio de la cristalización a una temperatura relativamente más baja, lo que puede provocar el ensuciamiento de las superficies del intercambiador de calor del lado del procedimiento en o asociado al cristalizador evaporador.

La Fig. 4 ilustra un sistema de cristalización por evaporación modificado para acomodar un bajo contenido de PMIDA en la solución de alimentación sin ensuciamiento excesivo de las superficies de intercambio de calor. En el sistema de la Fig. 4, el cristalizador 109 comprende un separador de líquido vapor 301, un intercambiador de calor externo 303 y una bomba de circulación axial o centrífuga 305 y la línea 307 para la circulación de la suspensión de cristalización entre el separador de líquido de vapor a través del intercambiador de calor. Un separador de gotas 309 en la parte superior del separador de líquidos del vapor ayuda a recoger el líquido arrastrado y devolverlo a la fase líquida dentro del cuerpo del separador. La suspensión de cristalización se extrae a través del puerto 311 a la línea de circulación para su introducción en la centrifuga 121 y opcionalmente centrífuga 137. El ensuciamiento del intercambiador de calor 303 es potencialmente atribuible a la acumulación de glifosato en las superficies de los tubos secundarios del procedimiento, pero también puede ser atribuible a la obstrucción de los tubos del intercambiador de calor con grandes trozos de material cristalino que puede rezumar de las paredes del separador 301.

Cabe señalar, además, que el inicio de la cristalización a menor temperatura da como resultado un rendimiento mejorado de la cristalización. Aunque este efecto puede ser ventajoso desde el punto de vista de la productividad inicial del cristizador y mínimamente beneficioso con respecto al rendimiento de las materias primas, se cree que el mayor contenido de sólidos de la suspensión en circulación tiene un efecto adverso sobre la transferencia de calor.

5 El aumento del contenido de sólidos aumenta la viscosidad efectiva de la suspensión circulante, lo que aumenta la caída de presión a través del intercambiador de calor. En una cabeza de bomba limitante dada, esto tiene como resultado una disminución de la velocidad de flujo, una disminución de la velocidad a lo largo del lado del procedimiento de la pared del tubo y, por consiguiente, una disminución de los coeficientes de transferencia de calor. Por lo tanto, incluso sin ningún ensuciamiento o taponamiento de los tubos, las velocidades de transferencia de calor y la productividad pueden verse comprometidas por el contenido mayor de sólidos obtenido a medida que disminuye la temperatura de cristalización con el contenido de PMIDA.

10 En cualquier caso, la inyección de agua en la aspiración de la bomba de circulación impone una carga de calor sensible que tiende a reducir la velocidad de precipitación en los tubos. Aunque la inyección de agua no reduce la composición en el estado estacionario de la fase líquida en el separador de vapor/líquido, esta reduce ligeramente el grado de sobresaturación en la fase líquida que entra en el intercambiador de calor y, por lo tanto, puede reducir ligeramente la tendencia de los tubos a ensuciarse por la incrustación adicional con glifosato. Quizás más significativamente, reduce el contenido de sólidos de la suspensión que pasa a través del intercambiador de calor, reduciendo así la viscosidad, y contribuyendo a un aumento de los coeficientes de velocidad en el lado del procedimiento y de transferencia de calor.

15 La inyección de agua por encima del separador de gotas es útil para minimizar la caída de presión a través del eliminador de gotas y controlar el grado de cristalización en las paredes del separador. El aumento de la tasa de circulación de la suspensión a través de la bomba 303 sirve para reducir el aumento de temperatura en el intercambiador de calor y mejorar la acción de limpieza de la suspensión en circulación, lo que contribuye al control del ensuciamiento.

20 Aparte de las complicaciones que se pueden originar en la operación del cristizador evaporador, el intercambio iónico también funciona para reducir el contenido de cloruro y de fosfato de las aguas madre que circulan en el sistema de cristalización por evaporación. Ya sea como resultado de un contenido más bajo de cloruro y fosfato o de otra manera, se ha observado que el aumento del crecimiento de cristales se logra en el cristizador evaporador en operaciones en las que el PMIDA, y necesariamente también el cloruro y el fosfato, se eliminan por intercambio iónico. Los cristales más grandes producidos de este modo tienen propiedades de deshidratación superiores en comparación con los cristales obtenidos en un sistema de cristalización por evaporación en el que una solución madre con una concentración relativamente alta de PMIDA, Cl^- y/o fosfato circula entre el cristizador evaporador y la centrífuga 121 o 121 y 137. La producción de cristales relativamente grandes es ventajosa en cuanto a la eliminación de impurezas residuales, incluyendo PMIDA, mediante separación de los sólidos de las agua madre en la centrífuga(s) y lavado de la torta de centrífuga. Además, se ha observado que, cuando el cristizador funciona para generar constantemente partículas de glifosato relativamente grandes, el efecto de ensuciamiento del contenido reducido de PMIDA está al menos parcialmente compensado. Las superficies de intercambio de calor son generalmente menos propensas al ensuciamiento en una operación en la que el calor se transfiere a una suspensión que comprende partículas relativamente grandes que en una operación en la que se producen cristales relativamente finos.

Operaciones diseñadas para el glifosato con bajo contenido de PMIDA

25 Algunas de las modificaciones del procedimiento descritas anteriormente son eficaces para la producción de glifosato con bajo contenido de PMIDA, pero implican riesgos con respecto al rendimiento, la productividad, la calidad del producto y la desactivación del catalizador ya que se ven afectadas por la presencia de impurezas de subproductos tales como AMPA, NMG, etc. Así, por ejemplo, mientras que las modificaciones que comprenden el aumento de flujo de oxígeno o ciclos por lotes extendidos o temperaturas más altas son eficaces para reducir el contenido de PMIDA, estas implican el riesgo de reacción excesiva, lo que tiene como resultado la oxidación de glifosato a AMPA, o la formación de subproductos tales como NMG. Las modificaciones en el equilibrio de materiales del sistema de recuperación de glifosato, tales como las discutidas anteriormente en relación con la Fig. 2, puede dar lugar a pérdidas de rendimiento debido a la mayor purga de PMIDA sin reaccionar del procedimiento y a la pérdida directa de rendimiento glifosato que está asociada con el contenido de glifosato de la corriente de purga.

30 Además, de acuerdo con la invención, el funcionamiento del procedimiento puede manejarse opcionalmente para cumplir de manera sistemática y fiable la demanda de productos de glifosato con bajo contenido de PMIDA, al tiempo que minimiza el impacto neto sobre el rendimiento y la productividad y permitiendo la fabricación de productos que no requieren un contenido excepcionalmente bajo de PMIDA en condiciones que ofrezcan un rendimiento, productividad y contenido de AMPA/NMG óptimos sin restricciones que de otra manera puedan ser impuestas por la operación en condiciones que generan el producto con un contenido de PMIDA excepcionalmente bajo.

35 De acuerdo con tales realizaciones de la invención, el glifosato se produce en una instalación de fabricación industrial que comprende un sistema de reacción para la oxidación catalítica del PMIDA en un medio acuoso.

Durante las operaciones diseñadas dentro de estas instalaciones, el procedimiento se lleva a cabo en condiciones eficaces para producir sistemáticamente un producto de glifosato que tenga un contenido de PMIDA de menos de aproximadamente 0,06 % en peso, en base de glifosato. El producto de glifosato como se produce en tales condiciones es separado a partir de otro producto de glifosato que se produce en otras condiciones en las que el contenido de PMIDA es mayor que el 0,06 % en peso, generalmente mayor que el 0,10 % en peso. Más generalmente mayor que el 0,15 % en peso, en base al glifosato.

En la práctica de tales realizaciones de la invención, el sistema de reacción catalítica puede opcionalmente ser operado de acuerdo con cualquiera de las diversas alternativas descritas anteriormente para proporcionar una solución de reacción de producto que contiene PMIDA en una proporción de menos de aproximadamente 60 ppm en peso, el glifosato base más un incremento, en su caso, dando como resultado un PMIDA que se recicla a la zona de reacción. Además, o alternativamente, la operación de recuperación del producto puede funcionar en condiciones de purga añadidas o modificadas para producir uno o más productos de glifosato que contienen menos de aproximadamente 0,06 % en peso de PMIDA o el intercambio iónico puede utilizarse para eliminar el PMIDA de una corriente a partir de la cual cristaliza el glifosato o se recuperada de otra manera. Las operaciones diseñadas pueden, por ejemplo, comprender una campaña durante la cual se genera la totalidad o parte del glifosato producido en la instalación en condiciones eficaces para proporcionar un bajo contenido de PMIDA. Tal campaña puede ser de cualquier duración deseada, por ejemplo, una semana, dos semanas, un mes o varios meses, suficiente, por ejemplo, para producir al menos 1.500 toneladas métricas, más generalmente al menos aproximadamente 7.500 toneladas métricas del producto con bajo contenido de PMIDA. Como parte del procedimiento para la producción de glifosato con bajo contenido de PMIDA en una campaña, preferentemente se prepara una previsión de fabricación basada en datos de ventas proyectados y en vista de tales previsiones, se pueden diseñar de forma organizativa los períodos en los que todas o parte de las operaciones de la planta industrial se dedican a la producción de glifosato con bajo contenido de PMIDA. En la práctica de estas realizaciones de la invención, puede ser ventajoso, por ejemplo, programar la producción de glifosato con bajo contenido de PMIDA durante el arranque después de un cambio de mantenimiento del sistema de reacción, el sistema de recuperación del producto, o ambos; o después de la introducción de una carga de catalizador fresco. Cuando exista alguna volatilidad predecible respecto a los precios de las materias primas, la programación se puede determinar aún más sobre la base de esos precios.

Cuando la instalación comprende una pluralidad de reactores de oxidación por lotes para la conversión de PMIDA en glifosato, uno o más de la pluralidad de reactores puede ser dedicado durante un período seleccionado de tiempo al funcionamiento en condiciones eficaces para producir una solución de reacción producto que contiene menos de aproximadamente 250 ppm de PMIDA, en base de glifosato.

Cuando la instalación comprende un sistema de reacción continuo para la conversión de PMIDA en glifosato, el sistema puede comprender generalmente una pluralidad de reactores de tanques agitados continuos ("CSTR") en serie. En una serie de, por ejemplo, dos o tres CSTR tal, el último de los reactores puede funcionar como un reactor de acabado que opera en condiciones terminales, generalmente a > 300 ppm de PMIDA, más generalmente en el intervalo de 500 ppm de PMIDA, en base de glifosato. En las operaciones diseñadas, las condiciones en el reactor final pueden ser modificadas por el aumento de flujo de oxígeno, mayor temperatura, etc., para producir una solución de reacción de producto que contiene < 250 ppm de PMIDA. En una campaña necesaria para producir alguna cantidad mínima de glifosato, por ejemplo, al menos aproximadamente 1.500 toneladas métricas, preferentemente al menos aproximadamente 3.000 toneladas métricas, más preferentemente al menos aproximadamente 7.500 toneladas métricas, el reactor de acabado puede estar dedicado a esta operación en tales condiciones.

Para mantener la productividad, puede ser preferible conseguir el contenido de PMIDA deseado en la solución de reacción del producto mediante la alteración de las condiciones en toda la serie de reactores, como aumentando el flujo de oxígeno a los mismos. Cuando la instalación de fabricación comprende una pluralidad de trenes de reacción continuos, uno o más de estos pueden estar dedicados a la producción de glifosato con bajo contenido de PMIDA, ya sea de forma permanente o durante una campaña de producto con bajo contenido de PMIDA, mientras que los trenes de reacción restantes pueden ser operados en condiciones óptimas para la producción de glifosato con un contenido de PMIDA superior aceptable.

Asignación del PMIDA entre los diferentes grados de glifosato

Tanto en forma permanente como de campaña, los procedimientos como se ilustran en las Figs. 1 y 2 también se pueden adaptar para producir diferentes grados de producto glifosato, por ejemplo, un grado que tiene un contenido de PMIDA de menos de 600 ppm para su uso en aquellas aplicaciones en las que es deseable utilizar un producto de glifosato que tiene un bajo contenido de PMIDA, tal como en la preparación de composiciones herbicidas de glifosato para el control de malas hierbas en cultivos de algodón modificados genéticamente y otro grado de mayor contenido de PMIDA que es bastante satisfactorio para otras múltiples aplicaciones. En general, la torta húmeda de la centrífuga producida en la centrífuga 125 tiene un contenido de PMIDA más bajo que el de la torta húmeda producida en la centrífuga 121 (o 137), ya que las aguas madre del cristalizador de vacío están menos concentradas que las aguas madre del cristalizador por evaporación y porque en el cristalizador de vacío 109 no se introduce ninguna corriente de aguas madre de reciclado. El contenido de PMIDA del producto ácido de glifosato sólido eliminado del procedimiento en la centrífuga 121 puede ser equilibrado con el contenido de PMIDA del concentrado de sal que sale del procedimiento del tanque de neutralización 127 aumentando la fracción del flujo inferior de la

suspensión 117 del cristalizador de vacío de la etapa de decantación que es dirigido a las centrífugas con cristalizador evaporador 121 respecto a la que se dirige a la centrífuga 125 y/o aumentando la fracción de suspensión del cristalizador evaporador que se dirige a la centrífuga 137 para la producción de una torta húmeda de la centrífuga con cristalizador evaporador que se ha de incorporar en la solución de sal de glifosato concentrada en el tanque de procesamiento salino 127. Si se desea, el contenido de PMIDA puede ser desequilibrado y prepararse un concentrado de sal con un contenido de GI desproporcionadamente bajo reduciendo al mínimo la fracción de suspensión del cristalizador de vacío 117 dirigida a la centrífuga 121 y transfiriendo las aguas madre desde el circuito del cristalizador evaporador al tanque de neutralización a través de la línea de transferencia de las aguas madre 139 y/o mediante la eliminación de la fracción de suspensión del cristalizador evaporador que se dirige a la centrífuga 137.

Opcionalmente, un producto ácido de glifosato sólido con un bajo contenido de PMIDA se puede preparar mediante la desviación del PMIDA al depósito de procesamiento salino 127. En este caso, una fracción relativamente elevada de la suspensión del cristalizador de vacío del flujo de fondo de la etapa de decantación se dirige a la centrífuga 121 y una fracción elevada de la suspensión del cristalizador evaporador se envía a la centrífuga 137. De acuerdo con estos diversos esquemas de procedimiento, el equilibrio de materiales del procedimiento se puede gestionar simultáneamente a, o incluso de forma simultánea, para producir dos productos de glifosato distintos con un contenido de PMIDA en base de glifosato claramente diferentes.

Como una alternativa adicional a la preparación del producto glifosato de bajo contenido de PMIDA, el producto obtenido durante el inicio del procedimiento puede ser separado y dedicado para su uso en la composición de glifosato para su aplicación a y control de malas hierbas en cultivos de algodón modificados genéticamente. Al poner en marcha con agua los evaporadores, el tanque de neutralización y los recipientes de almacenamiento del procedimiento (no mostrados), se puede evitar el impacto del PMIDA en el reciclado de las aguas madre inmediatamente después del arranque y mantenerse a un nivel modesto durante la primera parte del período transitorio en el cual la zona de recuperación del producto se acerca a la operación de estado estacionario.

Otros esquemas de procedimiento alternativos para la asignación de PMIDA residual entre dos o más productos de glifosato se describen por Hauptfear et al. en la Publicación de solicitud de los Estados Unidos N.º 2005/0059840 A1, cuyo texto entero se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

Tanto si se trata de operaciones secuenciales, operaciones separadas o con control del equilibrio de los materiales del procedimiento para producir simultáneamente productos de diferente grado, los procedimientos de la invención pueden implementarse para producir una pluralidad de productos de diferente grado, incluyendo un producto con bajo contenido de PMIDA que tiene un contenido PMIDA en base de glifosato de generalmente menos de aproximadamente 1.000 ppm, preferentemente menos de aproximadamente 600 ppm y al menos 25 % menos que al menos otro, o preferentemente cualquier otro, de dicha pluralidad. Por otra parte, el uso de una cualquiera o más de las diversas estrategias del procedimiento descritas más arriba (o abajo), se puede producir un producto de bajo contenido de PMIDA con un contenido de PMIDA en base de glifosato que es menor que aproximadamente 1.000 ppm, o menos de aproximadamente 600 ppm, y al menos aproximadamente el 50 % menor, o incluso al menos aproximadamente 75 % menor, que el contenido de PMIDA de otro de la pluralidad de productos, o preferentemente de cualquiera de dicha pluralidad.

Conversión y determinación del punto final

Como se señaló anteriormente, las modificaciones de las condiciones del procedimiento de oxidación para lograr un contenido excepcionalmente bajo de PMIDA inevitablemente puede implicar alguna penalización en el rendimiento, la productividad, la desactivación del catalizador, el costo y/o contenido de AMPA/NMG del producto glifosato. Estas penalizaciones pueden evitarse en gran medida con la alternativa de operar el sistema de reacción en condiciones óptimas para la generación de una solución de reacción de producto que tiene un contenido de PMIDA en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 800 ppm y la eliminación del PMIDA por intercambio iónico en el curso de la recuperación del producto glifosato. Sin embargo, el procedimiento de intercambio iónico está asociado a sus propios costes de inversión, operación y mantenimiento. En consecuencia, se puede lograr otra ventaja más controlando la operación del sistema de reacción de oxidación para generar una solución de reacción del producto que cumple con un contenido de PMIDA deseado suficiente para producir un producto final de la especificación preferida, por ejemplo, <600 ppm de PMIDA, evitando una reacción excesiva que consume innecesariamente glifosato y aumenta el contenido de AMPA o NMG de la solución de reacción.

Además, de acuerdo con la invención, se han diseñado varios procedimientos y sistemas para controlar la conversión de PMIDA y/o la composición de la solución de reacción del producto y para identificar un punto final o el tiempo de residencia en el que la reacción se puede terminar y/o retirar la solución de reacción del producto del reactor. Estos incluyen: (i) cromatografía en línea; (ii) análisis de infrarrojos por transformada de Fourier; (iii) determinación del consumo de oxígeno acumulado y/o el consumo de oxígeno diferencial en el tiempo; (iv) control del potencial de oxidación/reducción; (v) control de la concentración de oxígeno disuelto en el medio de reacción líquido acuoso; (vi) control de la concentración de oxígeno en el gas de ventilación del reactor; (vii) control de la concentración de CO₂ en el gas de ventilación del reactor; (viii) determinación de la generación de CO₂ acumulada y/o análisis del perfil de generación de CO₂; (ix) control instantáneo del consumo de O₂; (x) control instantáneo de la

generación de CO₂; (xi) indicación electroquímica de PMIDA residual; (xii) balance de calor acumulado en el sistema de reacción; (xiii) generación de calor diferencial en el tiempo en el sistema de reacción y combinaciones de estas técnicas.

5 De acuerdo con la primera de estas alternativas, la solución de reacción se puede muestrear periódicamente y la muestra pasa a través de una columna cromatográfica, preferentemente una columna de cromatografía líquida tal como una columna de cromatografía líquida de alto rendimiento (también conocida como cromatografía líquida de alta presión o "HPLC"), que se coloca en las proximidades del reactor en el cual concluye la conversión, es decir, ya sea en un reactor por lotes, a la salida de un reactor de flujo de pistón continuo, tal como un reactor que comprende un lecho de catalizador fijo o al final de un serie de CSTR. Aunque la presión interna del reactor es suficiente para la extracción de una muestra por la operación de una válvula de toma de muestras, en algunos casos puede ser deseable utilizar una bomba dosificadora para proporcionar una muestra de volumen definido para la HPLC. Se proporciona un filtro aguas arriba de la HPLC (o bomba de dosificación) para la eliminación del catalizador y de cualquier otro sólido. La muestra puede pasar opcionalmente a través de un intercambiador de calor para enfriarla a una temperatura controlada para su paso a través de la columna cromatográfica y/o puede ser diluida para evitar la cristalización en la muestra o si se exige en el protocolo de cromatografía. Se pueden usar medios de detección convencionales bien conocidos en la técnica para determinar el contenido de PMIDA de la muestra.

En un procedimiento por lotes, la reacción puede ser terminada cuando se alcanza el contenido de PMIDA deseado. En un procedimiento continuo, el tiempo de residencia, el caudal de oxígeno y/o temperatura de reacción pueden ajustarse para alcanzar la conversión deseada. En un sistema de reacción continuo, se cree que la velocidad de reacción está generalmente limitada por la transferencia de masa gas/líquido hasta que se ha alcanzado una conversión relativamente alta, después de lo cual la cinética se limita. Dada que una reacción como tal no es de orden cero en el PMIDA, la reacción se ralentiza progresivamente proporcionalmente al contenido de PMIDA residual a medida que se acerca la conversión cuantitativa, con independencia de la cantidad de oxígeno que se suministra. Por lo tanto, el comportamiento típico de la reacción se ilustra en la Fig. 22 que representa el logaritmo de la velocidad de reacción frente al logaritmo de la concentración de PMIDA residual. Hasta que se alcanza una conversión elevada, el consumo de PMIDA es de orden pseudo-cero. Cuando se alcanza una concentración alta, por ejemplo, en el intervalo de 95 a 98 %, el consumo de PMIDA se ve limitado por la cinética de la reacción, la cual generalmente es aproximadamente de primer orden con respecto al PMIDA. La reacción continua puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una serie de CSTR como se ha descrito anteriormente, o en un reactor de flujo de pistón, tal como un reactor tubular que comprende un lecho de catalizador fijo o fluidizado. En tales sistemas, las tasas de conversión pueden aumentar más eficazmente mediante el aumento de suministro de oxígeno a lo largo de la trayectoria de flujo del medio de reacción en la(s) zona(s) de reacción de oxidación antes de la transición a las condiciones de orden distinto de cero. Esto aumenta las tasas de transferencia de masa y, por tanto, la velocidad de reacción en el espacio aguas arriba donde los controles de transferencia de masa y deja espacio adicional en el reactor y tiempo de residencia para la conversión en condiciones limitantes de la cinética que no es de orden cero hasta una conversión y/o contenido residual de PMIDA deseado. Aunque la Fig. 22 muestra la tasa de consumo de PMIDA como sustancialmente constante hasta que se convierte en limitativa de la cinética, se entenderá que el flujo de oxígeno puede reducirse hacia el final de una reacción discontinua o en el penúltimo reactor de una serie de CSTR, lo que puede tener un impacto en los coeficientes de transferencia de masa y las consiguientes tasas de consumo de PMIDA, dependiendo de la naturaleza y la intensidad de la agitación mecánica. El caudal de oxígeno y la temperatura también se pueden ajustar en un procedimiento por lotes según se desee para obtener el contenido de PMIDA objetivo en un ciclo de reacción por lotes prescrito.

Aunque la HPLC en línea implica un cierto retraso entre el muestreo y los resultados analíticos, tal retraso no puede comprometer significativamente el control del punto final de la reacción, especialmente en un procedimiento continuo, o en un procedimiento por lotes operado utilizando un metal noble sobre catalizador de carbono. Se ha observado que el glifosato no es tan susceptible de ser sobre-oxidado a AMPA si se utiliza un metal noble sobre carbono en lugar de un catalizador de carbón activado. Además, se ha observado que la exposición prolongada a condiciones de reacción de oxidación no tiende a generar tanto NMG en presencia de un metal noble sobre catalizador de carbono, ya que normalmente se hace en presencia de un catalizador de carbón activado.

50 De hecho, en base a una progresión de los datos de HPLC en lotes precedentes recientes o tomados durante operaciones continuas precedentes recientes, se ha observado que el punto final de la reacción, o el tiempo de residencia en el reactor apropiado, se puede controlar con una precisión razonable basándose en el tiempo solo o en la diferencia de tiempo desde el punto en el que se determina por HPLC que la conversión ha alcanzado un cierto nivel, por ejemplo, 95 % o 98 %. Por otra parte, se puede proyectar un punto final de conversión o reacción deseados a partir de una serie de análisis cromatográficos de la manera descrita a continuación con respecto al uso de FTIR para realizar la mencionada proyección.

El uso del análisis de infrarrojos por transformada de Fourier en línea ("FTIR") para el control de la conversión del PMIDA se describe completamente en la Patente US-6.818.450, la cual se incorpora expresamente en el presente documento por referencia. Como se describe en la misma, la espectroscopia de FTIR en línea se puede utilizar para medir cuantitativamente uno o más de PMIDA, glifosato, formaldehído, ácido fórmico, N-metil-N-(fosfonometil)glicina ("NMG"), ácido N-metilaminometilfosfónico ("MAMPA") o ácido aminometilfosfónico ("AMPA") en mezclas acuosas de los mismos. Más preferentemente, se usa un procedimiento de FTIR de reflectancia interna para la medición "in-situ"

del espectro infrarrojo absorbido por la solución de reacción acuosa en o a la salida de una o más de las zonas o reactores de la reacción de oxidación. El procedimiento FTIR de reflectancia interna permite medir el espectro infrarrojo absorbido por la solución de reacción en lugar de situar una sonda de sensor en, o en la proximidad de una línea de procedimiento o recipiente de reacción de modo que se sumerge en la solución de reacción o se colocado en una línea directa o reflejada en la vista a la solución de reacción, permitiendo así que la solución de reacción sea explorada directamente en tiempo sustancialmente real sin la eliminación de una muestra de la solución desde la línea del recipiente o del procedimiento en el que está contenida. Ventajosamente, las mediciones in situ proporcionan mediciones en tiempo real o sustancialmente en tiempo real de la solución de reacción.

En general, la reflectancia interna se refiere a un procedimiento en el que un haz de luz infrarroja se modula usando un interferómetro y el haz modulado es reflejado por una muestra y devuelto a un detector en el que se miden las regiones espectrales absorbidas, así como la intensidad de la absorbancia dentro de dichas regiones. Una técnica para la práctica del procedimiento de reflectancia interna es la espectrometría de reflectancia total atenuada (ATR), que mide la absorbancia en una capa delgada de la muestra en contacto con la superficie de muestreo de un dispositivo sensor. Esto es, un sensor de la sonda se coloca en contacto directo con la muestra. Un haz de infrarrojos modulado se transmite desde el espectrómetro FTIR hasta la sonda de sensor en el que el haz se transmite a través de una superficie de la toma de muestras de la sonda de tal manera que el haz penetra en una capa delgada de la muestra en contacto con la superficie de toma de muestras de la sonda y se refleja de nuevo en el sensor de la sonda. De manera significativa, el haz es modificado por la muestra debido a las características de absorbancia de la muestra. El haz modificado se transmite entonces ópticamente al detector del espectrómetro FTIR. Dependiendo de la sonda ATR seleccionada (es decir, de las características ópticas y la geometría de la superficie de toma de muestras), el haz de infrarrojos modulado puede reflejar tanto la capa de muestra como la superficie de toma de muestras un número de veces antes de volver finalmente de nuevo al sensor de la sonda, proporcionando datos adicionales al detector. Por lo tanto, las sondas ATR suelen ser generalmente descritas por el número de reflexiones que se producen a través de la capa de muestra. Preferentemente, la sonda ATR utiliza al menos aproximadamente 3, más preferentemente al menos aproximadamente 6 y aún más preferentemente al menos aproximadamente 9 reflexiones o más.

Preferentemente, la superficie de muestreo de la sonda ATR se compone de diamante. Las sondas ATR que comprenden una superficie de muestreo de diamante pueden comprender además un elemento óptico adicional que actúa tanto como un soporte para el diamante como para transmitir y enfocar el haz de infrarrojos modulado en y desde la superficie de muestreo de diamante. Dado que el segundo elemento óptico no está en contacto con la solución de reacción, es menos importante que el segundo elemento óptico tenga la misma resistencia a la corrosión y a la abrasión que la superficie de toma de muestras. Los cristales de seleniuro de zinc tienen cualidades ópticas similares a las del diamante a un coste sustancialmente reducido. En consecuencia, el seleniuro de zinc se puede usar como un elemento óptico adicional.

La superficie de muestreo de las sondas ATR puede ser cóncava, convexa o tener una curvatura de la superficie relativamente plana. Preferentemente, la superficie de muestreo de la sonda ATR es relativamente plana. Sin estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que las superficies de muestreo que tienen un grado de curvatura significativo tienden a promover la adherencia de partículas tales como catalizador o producto no disuelto en la superficie de muestreo lo que interfiere con el sensor.

Las sondas ATR que tienen las características descritas anteriormente, es decir, una superficie de toma de muestras de diamante relativamente plana están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Axiom Analytical, Inc. (Irvine, CA). En una realización preferida, se usa una sonda de sensor compuesta de diamante de reflexión 9 que tiene una superficie de muestreo de diamante relativamente plana, tal como una sonda de sensor compuesta de diamante ATR DICOMP™ SENTINAL™, que está disponible comercialmente en ASI Applied Systems (Annapolis, MD).

El espectrómetro FTIR detecta la intensidad o la amplitud del haz modificado a través de la región del infrarrojo y transforma los datos en un espectro de absorbancia, es decir, absorbancia frente a número de ondas. Los espectrómetros FTIR suelen utilizar dos tipos de detectores, un detector de telururo de mercurio-cadmio (MCT) o un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Aunque los detectores MCT tienden a ser más rápidos que los detectores de DTGS y tienen una alta sensibilidad, los detectores MCT normalmente requieren refrigeración con nitrógeno líquido. Por lo tanto, puede ser preferible utilizar un detector DTGS que no requiere refrigeración con nitrógeno líquido. Se puede utilizar cualquier tipo de detector.

La solución de reacción se muestrea generalmente en un rango espectral de longitudes de onda de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 micrómetros, es decir, números de onda que varían de aproximadamente 200 a aproximadamente 5000 cm^{-1} , más preferentemente de aproximadamente 650 a aproximadamente 4.000 cm^{-1} , siendo el número de ondas el recíproco de la longitud de onda y proporcional a la frecuencia. El espectro infrarrojo es un espectro continuo, sin embargo por razones analíticas, normalmente se miden números de onda o grupos de números de onda discretos. La resolución del número de ondas, es decir, el intervalo de números de ondas que se agrupan para cada medición discreta puede aumentarse o disminuirse para afectar a la relación señal-ruido del espectrómetro FTIR. Es decir, como el valor numérico de la resolución del número de ondas se reduce, más mediciones se toman a través del espectro y la resolución del espectro aumenta. Sin embargo, los aumentos en la resolución del número de ondas también es posible que se traduzca en un

aumento correspondiente en el nivel de “ruido”. Generalmente, los procedimientos de espectroscopia de FTIR utilizan resoluciones del número de ondas que tienen un valor numérico de 2, 4, 8 o 16, es decir, los datos de la muestra se recogen en rangos discretos de 2, 4, 8 o 16 números de onda, siendo la resolución inversamente proporcional al valor numérico de la resolución del número de ondas. Generalmente, una resolución del número de ondas de 8 parece proporcionar un espectro con una resolución bastante buena a la vez que se minimiza la cantidad de “ruido”. Sin embargo, se pueden hacer cambios en la resolución del número de ondas, sin apartarse del alcance de la presente invención.

Adicionalmente, la espectroscopia de FTIR generalmente utiliza un número de exploraciones que proporcionan datos interferométricos adicionales, es decir, los datos de intensidad frente al número de ondas utilizados en la transformada de Fourier para producir los datos espectrales, es decir, absorbancia frente al número de ondas. Si el número de exploraciones se fija en 180, por ejemplo, el espectrómetro explorará todo el rango de longitud de onda especificada 180 veces y producirá 180 interferogramas o 180 mediciones de la intensidad por número de onda, o más precisamente, por agrupación de número de onda como se determina por la resolución del número de ondas. Las transformadas de Fourier combinan después los datos de intensidad y convierten los 180 interferogramas en un solo espectro de absorción. El número de espectros, es decir, las exploraciones también pueden afectar a la relación señal-ruido. En general, se pueden muestrear aproximadamente 180 exploraciones, generándose una nueva medición del espectro aproximadamente cada 145 segundos. Más preferentemente, el número de exploraciones es al menos aproximadamente 360, produciendo una nueva medición cada 5 minutos o más en un esfuerzo para mejorar la relación señal-ruido.

Preferentemente, el número de exploraciones realizadas es tal que la frecuencia con la que se toman nuevas mediciones del espectro es menor que aproximadamente el tiempo de residencia de la zona de reacción de oxidación que afecta a la concentración que se está midiendo. Es decir, como se ha descrito anteriormente, el procedimiento de oxidación puede utilizar una, dos o más zonas de reacción o reactores para la conversión del PMIDA en el producto glifosato. Cada zona de reacción tiene el correspondiente tiempo de residencia en el que la reacción tiene lugar. Además, si estas zonas de reacción se colocan en serie, habrá además un tiempo de permanencia total para el sistema de reacción que comprende la suma de los tiempos de residencia para cada zona de reacción. El tiempo de residencia considerado para la determinación de la frecuencia de muestreo depende de si el PMIDA u otro analito está siendo medido para controlar el progreso de la reacción de oxidación en una zona de reacción en particular o el progreso del sistema de reacción total.

Preferentemente, se toman al menos una, más preferentemente al menos dos y aún más preferentemente al menos tres mediciones dentro de un período de tiempo no mayor que el tiempo de residencia para el que se está controlando la zona de reacción de oxidación. Generalmente, el tiempo de residencia para una zona de reacción particular puede variar de aproximadamente 3 a aproximadamente 120 minutos, más preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 minutos, aún más preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 minutos y todavía incluso más preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 minutos. El tiempo de residencia para un sistema de reacción particular puede variar en función del rendimiento total y la cantidad de la mezcla de reacción en el reactor, sin apartarse del alcance de la presente invención.

Un único analito producirá un espectro que tiene una característica de perfil de absorbancia de ese analito. Es decir, el espectro contiene las características de absorbancia que pueden estar asociadas con el analito. En consecuencia, la concentración del analito se puede determinar usando un modelo matemático que representa la relación entre la concentración del analito y el perfil de absorbancia. El modelo matemático se puede desarrollar mediante la medición del espectro para un número de muestras estándar que tienen concentraciones conocidas y que matemáticamente correlacionan la concentración como una función del perfil de absorbancia usando un número de procedimientos de correlación. Desafortunadamente, el espectro característico de una mezcla de analitos tales como la solución de reacción resultante de la oxidación de PMIDA es más complejo en el sentido de que el espectro de absorbancia característica para los diferentes analitos es amplio y se superpone de manera significativa. Este solapamiento impide el uso de procedimientos de correlación simples univariantes para la cuantificación de los analitos en una mezcla de reacción. Este problema puede superarse mediante la aplicación de técnicas de correlación matemáticas multivariantes más potentes al análisis de los datos espectrales. Estas técnicas matemáticas multivariantes cuando se aplican al análisis químico del proceso se conocen colectivamente como quimiometría. Esta técnica utiliza matemáticas complejas, tales como el álgebra vectorial de matriz y estadísticas para extraer información cuantitativa (por ejemplo, concentraciones) de datos altamente enrevesados o estadísticamente enmascarados, tales como el espectro obtenido a partir de una mezcla de analitos para desarrollar un modelo matemático, también llamado un modelo quimiométrico que representa la información cuantitativa como una función del espectro. Se han desarrollado una serie de técnicas matemáticas multivariantes tales como; Análisis de los K Vecinos más Cercanos (KNN), Análisis de Grupos Jerárquicos (HCA), Análisis de Componentes Principales (PCA), análisis de los Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) y análisis de Regresión de Componentes Principales (PCR). Los paquetes de software disponibles comercialmente son capaces de realizar muchas de las técnicas de correlación matemática multivariante mencionadas anteriormente. De hecho, al menos un paquete de software disponible comercialmente llamado PIROUETTE (que se puede obtener de Infometrics, Inc., PO Box 1528 Woodinville, WA 98072) es capaz de realizar todas las técnicas de correlación mencionadas anteriormente.

Los espectrómetros FTIR disponibles comercialmente a menudo incluyen el software de análisis quimiométrico. En

particular, se utilizan generalmente los análisis PLS y PCR para la determinación de un modelo quimiométrico y se aplican a una medición espectral del FTIR para calcular una propiedad de la muestra medida. De estos dos, el PLS se aplica más comúnmente a los datos espectrales FTIR porque generalmente ofrece los modelos quimiométricos más precisos. El PLS permite que cada analito sea modelado por separado y solo requiere el conocimiento del analito particular que se está modelando. Es decir, que no se requiere conocer la concentración de cada analito absorbente, siempre y cuando cada analito absorbente esté representado en los patrones utilizados para desarrollar el modelo quimiométrico. Ventajosamente, los patrones se pueden tomar directamente del procedimiento y no necesitan ser preparados por separado, lo que permite el examen del perfil de impurezas de la mezcla de reacción para determinar el modelo quimiométrico para cada analito a medir. Sin embargo, hay que señalar que la absorbancia de las regiones espectrales es generalmente no lineal con respecto a las concentraciones. Por lo tanto, los modelos quimiométricos que correlacionan la concentración y el espectro de absorbancia deben desarrollarse en rangos particulares de concentración de los analitos individuales de la solución de reacción. Es decir, los estándares utilizados en el análisis quimiométrico deben ser representativos de la matriz de las concentraciones para cada analito en la solución de reacción.

Por lo tanto, en general, se analizan una serie de patrones usando el espectrómetro FTIR para medir el espectro para cada patrón. La concentración de un analito en particular puede entonces ser modelada matemáticamente como una función de los espectros obtenidos, es decir, se desarrolla un algoritmo que correlaciona la concentración y el espectro. Aunque se pueden utilizar cualquiera de las técnicas de calibración matemáticas multivariante, una realización preferida utiliza el procedimiento PLS para modelar los espectros como una función de la concentración. El número de patrones utilizados es preferentemente de al menos aproximadamente 10 y más preferentemente al menos aproximadamente 20. En general, la precisión del modelo aumenta con los aumentos en el número de patrones utilizados para generar el modelo. Por lo tanto, el número de patrones utilizados para generar el modelo puede ser de hasta 50 o más. Estos patrones pueden ser mezclas preparadas, u, opcionalmente, pueden ser muestras de la mezcla del procedimiento en particular a ser analizada. Sin embargo, como se dijo anteriormente, se prefiere que la mezcla del procedimiento se utilice de tal manera que el perfil de impurezas se considera en el análisis PLS al generar el modelo quimiométrico. La concentración del analito que está siendo modelado en cada patrón se puede medir fuera de línea utilizando técnicas analíticas estándar, tales como cromatografía líquida de alta presión (HPLC). De acuerdo con ello, se pueden generar modelos quimiométricos utilizando un análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales para espectros obtenidos a partir de mezclas de reacción ya sea de un procedimiento de oxidación por lotes o continuo basado en las mediciones espectrales en línea y en las mediciones de concentración de la HPLC fuera de línea.

Como se ha indicado anteriormente, el FTIR explora la solución de reacción en un rango espectral de longitudes de onda que corresponden a números de onda de aproximadamente 200 a 5000 cm^{-1} y más preferentemente de aproximadamente 650 a aproximadamente 4000 cm^{-1} . Aunque toda la región espectral explorada puede ser utilizada en el análisis PLS, en general, la región espectral considerada en el análisis PLS es preferentemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.800 cm^{-1} cuando se modela el sustrato del PMIDA, producto de glifosato, formaldehído o analitos de ácido fórmico. Más preferentemente, sin embargo, en el análisis PLS se consideran una o más regiones espectrales seleccionadas a partir del espectro total, seleccionándose las regiones basándose en el analito a medir. Por ejemplo, las regiones espectrales a ser consideradas en el análisis PLS se pueden seleccionar mediante la identificación de regiones espectrales de picos característicos para cada analito en un soluto tal como agua. Sin embargo, preferentemente, la región espectral utilizada en el análisis PLS para desarrollar un modelo quimiométrico para PMIDA es de aproximadamente 800 a aproximadamente 1450 cm^{-1} y más preferentemente de aproximadamente 1.065 a aproximadamente 1.400 cm^{-1} . La región o regiones espectrales utilizadas en el análisis PLS para desarrollar un modelo quimiométrico para el glifosato en la solución de reacción son preferentemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1450 cm^{-1} y más preferentemente tanto en la región de aproximadamente 865 a aproximadamente 945 cm^{-1} como en la región de aproximadamente 1.280 a aproximadamente 1.460 cm^{-1} . La región espectral utilizada en el análisis PLS para desarrollar un modelo quimiométrico para el formaldehído es preferentemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.450 cm^{-1} , más preferentemente de aproximadamente 945 a aproximadamente 1.150 cm^{-1} , aún más preferentemente de aproximadamente 945 a aproximadamente 1115 cm^{-1} y aún más preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 1.075 cm^{-1} . Por último, la región o regiones espectrales utilizadas en el análisis PLS para desarrollar un modelo quimiométrico para el ácido fórmico es preferentemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.450 cm^{-1} , más preferentemente la región(es) de aproximadamente 1.150 a aproximadamente 1.300 cm^{-1} y/o de aproximadamente 1.650 a aproximadamente 1.800 cm^{-1} . Mientras que las regiones espectrales preferidas para el ácido fórmico proporcionan una precisión razonable a mayores concentraciones de ácido fórmico, es decir, alrededor de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 5.000 ppm de ácido fórmico, la precisión del modelo disminuyó significativamente a concentraciones más bajas, es decir, menos de aproximadamente 1.000 ppm o incluso menos de aproximadamente 600 ppm. De manera significativa, existe una fuerte banda de absorción en la región espectral de ácido fórmico a aproximadamente 1.721 cm^{-1} . Esta banda está cerca de la región del agua a 1.600 cm^{-1} que, para las mezclas acuosas, se resta del fondo, por lo que puede ser inconsistente y difícil de cuantificar. Por lo tanto, para reducir al mínimo los efectos de la sustracción de agua, la región espectral preferida utilizada en el análisis de PLS para desarrollar un modelo quimiométrico para bajas concentraciones de ácido fórmico es preferentemente de aproximadamente 1.710 a aproximadamente 1.790 cm^{-1} . Sorprendentemente, al evitar la región espectral que se solapa con la región de agua, la presente invención proporciona una medición

cuantitativa de ácido fórmico a concentraciones de menos de aproximadamente 1.000 ppm, menos de aproximadamente 600 ppm e incluso menos de aproximadamente 300 ppm.

Usando técnicas de análisis de PLS, por lo tanto, se pueden desarrollar modelos quimiométricos utilizados para determinar la concentración de PMIDA, glifosato, formaldehído y/o analitos de ácido fórmico como una función del espectro de absorción y utilizarse en combinación con el espectrómetro FTIR para proporcionar datos de concentración en tiempo real de las mezclas del procedimiento, bien en un procedimiento por lotes o en un procedimiento continuo, lo que permite mejorar los estudios de la cinética de reacción, un mejor control de la reacción y en el caso de los procedimientos por lotes, una determinación del punto final de la reacción más precisa y oportuna a realizar.

Por ejemplo, usando las técnicas descritas anteriormente, se han desarrollado modelos quimiométricos utilizando un espectrómetro FTIR y una sonda ATR compuesta de diamante de tal manera que la concentración del PMIDA en una solución de reacción se puede medir en un rango de concentraciones de aproximadamente el límite de detección, actualmente aproximadamente 50 ppm, a aproximadamente 4 %, con un error medio del análisis PLS de menos de aproximadamente 0,2 % para un procedimiento de oxidación por lotes y se puede medir en un rango de concentraciones de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 4.500 ppm con un error medio de aproximadamente 200 ppm para un procedimiento de oxidación continuo. La concentración del producto glifosato en una solución de reacción se puede medir en un rango de concentraciones de aproximadamente 5 % a aproximadamente 10 %, con un error medio de menos de aproximadamente 0,2 % para los procedimientos de oxidación por lotes y se puede medir en un rango de concentraciones de aproximadamente 4 % a aproximadamente 8 %, con un error medio de aproximadamente menos de aproximadamente 0,2 %, más preferentemente menos de aproximadamente 0,07 % para procedimientos continuos. La concentración de formaldehído en una solución de reacción se puede medir en un rango de concentraciones de aproximadamente 130 ppm a aproximadamente 6.000 ppm con un error medio de menos de aproximadamente 150 ppm para procedimientos por lotes y se puede medir en un rango de concentraciones de aproximadamente 250 ppm a aproximadamente 4.500 ppm con un error medio de aproximadamente menos de aproximadamente 55 ppm e incluso en un intervalo de concentraciones de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 400 ppm con un error medio de menos de aproximadamente 50 ppm y preferentemente menos de aproximadamente 30 ppm para procedimientos continuos. Por último, la concentración de ácido fórmico se puede medir en un rango de concentraciones de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 1,3 %, con un error medio de menos de aproximadamente 0,03 %, preferentemente menos de aproximadamente 0,02 % para los procedimientos por lotes y se puede medir a través de un rango de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,4 %, con un error medio de aproximadamente menos de aproximadamente 0,02 %, más preferentemente menos de aproximadamente 0,01 % para procedimientos continuos.

Como se describe en la patente US-6.818.450, en respuesta a las mediciones realizadas por análisis de FTIR en línea, se pueden hacer diversos ajustes ya sea en un sistema de reacción de oxidación continua como se discutió anteriormente con respecto a la HPLC en línea. Más particularmente, los procedimientos analíticos de FTIR descritos anteriormente pueden utilizarse para medir el progreso o estado de la solución de reacción resultante de la oxidación de un sustrato de PMIDA para formar un producto de glifosato, proporcionando el análisis de concentración en tiempo sustancialmente real para el PMIDA o uno o más de otros analitos. En respuesta a la medición en tiempo sustancialmente real, se puede controlar uno o más efectos del procedimiento mediante el ajuste o el mantenimiento del valor de una o más variables independientes del procedimiento que afectan a la tasa de oxidación del sustrato de PMIDA, la tasa de oxidación de formaldehído, la tasa de oxidación de ácido fórmico, la tasa de oxidación del producto glifosato a ácido aminometilfosfónico o sal o éster del mismo. Las variables independientes del procedimiento que afectan a la tasa de oxidación del sustrato de PMIDA, la tasa de oxidación del formaldehído, la tasa de oxidación del ácido fórmico, la tasa de oxidación del producto glifosato a ácido aminometilfosfónico (o sal o éster del mismo) incluyen pero no necesariamente se limitan a: la velocidad de introducción del oxígeno molecular en la zona de reacción continua, la tasa de extracción de gas de la zona de reacción, la presión parcial de oxígeno en una ubicación de selección dentro de la zona de reacción o en contacto con el medio líquido de reacción, la temperatura de la mezcla de reacción, la velocidad de introducción de la mezcla de alimentación acuosa a la zona de reacción, la velocidad de extracción de la solución de reacción de la zona de reacción, la cantidad de catalizador añadido a la zona de reacción, la cantidad de catalizador eliminado de la zona de reacción, la cantidad de un promotor del catalizador suplementario añadido a la zona de reacción y la intensidad de la agitación de la mezcla de reacción.

Por ejemplo, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo en un procedimiento por lotes. Un sensor de reflectancia interna, preferentemente una sonda ATR se inserta directamente en el reactor, o, bien se coloca en línea con un bucle de reciclado para permitir las mediciones in situ en tiempo real o en tiempo sustancialmente real de la concentración de al menos uno de los analitos en la mezcla de reacción. El progreso de la reacción puede ser determinado mediante el control de la disminución de la concentración del sustrato de PMIDA, por ejemplo, o, bien, mediante el control del aumento de la concentración del producto de glifosato, lo que permite determinaciones en tiempo real o en tiempo sustancialmente real del punto final de la reacción. Además, los datos de la FTIR pueden ser comunicados electrónicamente a un aparato de control del procedimiento convencional. Preferentemente, el controlador del procedimiento está configurado de tal manera que en respuesta a los datos que muestran que se ha alcanzado el punto final de la reacción, el controlador del procedimiento indica a un dispositivo de control tal como

una válvula de control que termine la introducción del gas que contiene oxígeno en la zona(s) de reacción, de tal manera que se termina la reacción de oxidación. Debe tenerse en cuenta que el ejemplo anterior es solo a efectos ilustrativos y de ninguna manera pretende limitar la manera en la que se controla el progreso del procedimiento de oxidación por lotes o el estado de la mezcla de reacción en respuesta a la medición de la concentración del analito proporcionada por el procedimiento de análisis FTIR.

En otra realización, el análisis FTIR se utiliza para controlar un procedimiento de oxidación de PMIDA realizado de una manera continua en dos o más CSTR en serie como se ha descrito anteriormente y, por ejemplo, en la patente US-7.015.351, todo cuyo contenido se incorpora en la presente por referencia. Por ejemplo, la concentración de PMIDA sin reaccionar, producto de glifosato y/o subproductos de oxidación en el efluente de la mezcla de reacción se midió usando el procedimiento analítico descrito anteriormente. En una realización particularmente preferida de la presente invención, la concentración del PMIDA sin reaccionar, producto de glifosato y/o subproductos de oxidación en la mezcla de reacción acuosa intermedia extraída del primer reactor de tanque agitado y/o extraída del efluente de la mezcla de reacción final del segundo o subsiguiente tanque de reactor agitado se puede medir utilizando el procedimiento analítico descrito anteriormente. Basándose en estas y otras mediciones del procedimiento, pueden hacerse ajustes de control, por lo tanto, la conversión del sustrato de PMIDA y el estado de la mezcla de reacción pueden controlarse mediante el control de la alimentación total de oxígeno en el sistema de reactor de oxidación continuo, es decir, cada uno de los reactores de tanque agitado y/o la distribución de la alimentación total de oxígeno entre los dos o más CSTR, pudiéndose ajustar para afectar beneficiosamente al rendimiento y calidad del producto glifosato. Opcionalmente, se pueden controlar otras variables como la presión parcial de oxígeno en una ubicación de selección dentro de una o más de las zonas de reacción o en contacto con el medio de reacción líquido de cada zona de reacción, la velocidad de extracción de gas de una o más de las zonas de reacción, la temperatura del medio de reacción líquido dentro de una o más de las zonas de reacción o que salen de una o más de las zonas de reacción, la velocidad de extracción de la solución del producto de reacción de una o más de las zonas de reacción, el nivel de líquido de la mezcla de reacción en una o más de las zonas de reacción, el peso del medio de reacción en una o más de las zonas de reacción, la adición o eliminación del catalizador al sistema de reacción de oxidación a través de una o más de las zonas de reacción, el cambio de las proporciones relativas de la masa total de catalizador en una o más de las zonas de reacción, así como un tanque de almacenamiento de catalizador, la adición de un promotor de catalizador suplementario a una o más de las zonas de reacción y la intensidad de la mezcla en una o más de las zonas de reacción.

Por otra parte, al hacer los ajustes de las variables de control en respuesta al análisis de FTIR, pueden tenerse en cuenta otros efectos del procedimiento, por ejemplo, el contenido de oxígeno del gas extraído de la(s) zona(s) de reacción, el oxígeno disuelto en el medio líquido en la(s) zona(s) de reacción (s), la respuesta de un electrodo de oxígeno o de tensión de un electrodo de potencial oxidación/reducción y el contenido de metal noble de la fase líquida de la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción. Al tener en cuenta estos junto con los valores actuales de las variables de control y análisis de FTIR en tiempo real de las concentraciones de uno o más analitos en la(s) mezcla(s) de reacción, una o más variables de control se pueden ajustar para conformar el procedimiento a limitaciones del procedimiento establecidas y/o para optimizar los resultados económicamente importantes, como el rendimiento, la conversión, la selectividad, el contenido de los subproductos y las emisiones del procedimiento. Con la ventaja de un análisis en tiempo sustancialmente real de la composición de la mezcla de reacción, la optimización puede ser determinada ya sea ad hoc basándose en las relaciones de rendimiento del procedimientos conocidas o de acuerdo con los protocolos que se han establecido basándose en tales relaciones. En su caso, el equilibrio de materiales, el equilibrio energético, la transferencia cinética, la transferencia de masa, la transferencia de calor, la estabilidad térmica, los perfiles de desactivación del catalizador y otras consideraciones convencionales pueden formar la base para el establecimiento de protocolos. Según convenga, tales protocolos opcionalmente pueden ser reducidos a los algoritmos que se pueden programar en un procesador. La asimilación de la información adicional, incluyendo tanto las variables de control como las mediciones de rendimiento, tales como las descritas anteriormente, el procesador puede entonces determinar los ajustes óptimos para una o más de las variables independientes antes mencionados de acuerdo con el protocolo para obtener un valor deseado u óptimo para la concentración de uno o más de los analitos con respecto a un criterio económico o del procedimiento seleccionado del grupo que consiste en la conversión del sustrato, el rendimiento de dicho producto sobre dicho sustrato, la selectividad de la reacción de oxidación para el producto de glifosato, la calidad del producto recuperable de la mezcla de reacción, la productividad, las emisiones en los efluentes del procedimiento, la estabilidad de la actividad del catalizador y el coste de fabricación.

Para mejorar la determinación del PMIDA residual a la conclusión de un ciclo por lotes, o en condiciones de terminales en un sistema de reacción mixto de vuelta continua, los modelos quimiométricos para refinar el análisis de FTIR de los diversos componentes de la solución de reacción pueden estar integrados con los cálculos del equilibrio de materiales, cálculos del equilibrio energético y otros datos del procedimiento medidos para mejorar aún más la precisión y la exactitud de la determinación del PMIDA.

En una aplicación particularmente ventajosa del FTIR, la velocidad de agotamiento de PMIDA instantánea durante las condiciones de reacción que no son de orden cero puede ser utilizada en la determinación de la concentración de PMIDA instantánea. Como se discute en más detalle a continuación en relación con los procedimientos basados en el consumo de oxígeno, la generación de dióxido de carbono y la generación de calor, el orden de la reacción de oxidación del PMIDA, el orden de reacciones mediante las cuales el formaldehído se oxida a ácido fórmico y el ácido

fórmico se oxida a CO_2 y agua y las constantes de la velocidad cinética para el agotamiento del PMIDA y la oxidación de los subproductos tales como formaldehído y ácido fórmico, pueden estimarse a partir de los datos analíticos históricos o datos operativos históricos como los obtenidos a partir de las reacciones de oxidación de laboratorio y/o industriales. Como se explica más adelante, la estimación de las constantes cinéticas de velocidad también se puede refinar por referencia a los datos operativos actuales, incluyendo la tasa observada de disminución de la velocidad de reacción. Considerando que la medida de la velocidad de reacción y la disminución de las mismas es indirecta en el caso de consumo de oxígeno, la generación de dióxido de carbono o la generación de calor, el FTIR proporciona una medición directa de las concentraciones de PMIDA residual, formaldehído y ácido fórmico. Por lo tanto, un modelo quimiométrico basado en FTIR permite realizar los cálculos del equilibrio del material de reacción, el equilibrio energético y la velocidad de la reacción cinética a ser integrados con la medición cuantitativa directa del PMIDA residual en la proyección de un punto final de la reacción. Durante la reacción de orden distinto de cero cuando la velocidad de reacción disminuye, una secuencia de dos o más mediciones de FTIR puede proporcionar una base fiable para la proyección del momento en el que puede alcanzarse un punto final correspondiente a un grado de conversión del PMIDA deseado (y la concentración de PMIDA residual). En una reacción por lotes, el análisis por separado de la serie se toma en diferentes momentos durante el curso de la reacción, con preferencia al menos dos de estos están tomados durante el período de reacción de orden no cero para acercarse al final del lote. En un sistema de reacción continuo, las muestras pueden ser tomadas a diferentes tiempos de residencia, de nuevo preferentemente en un régimen de orden distinto de cero. En estas circunstancias, la velocidad de la reacción disminuye de un análisis a otro como una función del contenido de PMIDA residual que se define por el orden de la reacción, proporcionando una base para la proyección del momento en el que se alcanzará una concentración del punto final deseado de PMIDA. En la medida que se aproxima la reacción de primer orden del PMIDA, la proyección puede hacerse por extrapolación lineal en una gráfica del logaritmo de la concentración frente al tiempo.

El orden de la reacción y la constante de velocidad cinética puede determinarse a partir de una pluralidad de análisis suficientes para definir el contorno de la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de PMIDA residual. En un gráfico de la concentración de PMIDA residual (reactante) frente al tiempo (o frente a la distancia en un reactor de flujo de pistón), como se ilustra en la Fig. 5, la primera derivada en cualquier momento o lugar dado representa la velocidad de reacción instantánea en ese momento o lugar. En una representación del logaritmo de la velocidad de reacción frente al logaritmo de la concentración de PMIDA residual (reactante), como se ilustra en la Fig. 6, la pendiente indica el orden de reacción y el corte con el eje apropiado indica la constante de velocidad (o, más directamente, una pseudoconstante de velocidad que combina la constante de velocidad cinética, un término de oxígeno disuelto y los correspondientes efectos de transferencia de la masa).

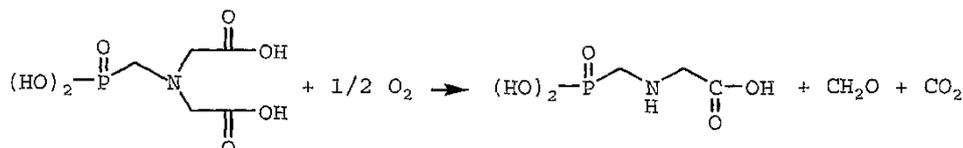
En un sistema de reacción continuo, el FTIR se aplica directamente para la determinación de la conversión, pero el control se puede refinar mediante la proyección de la conversión de los análisis de FTIR del medio de reacción en una pluralidad de diferentes tiempos de residencia. En un reactor de flujo (por ejemplo, reactor de flujo de pistón), los análisis a diferentes tiempos de residencia pueden ser obtenidos mediante la aplicación del FTIR al medio de reacción en puntos separados a lo largo de la trayectoria de flujo del medio de reacción. Preferentemente, al menos dos de tales análisis son en puntos dentro del régimen de orden cero. Basándose en un orden conocido o determinado de la reacción, esto permite proyectar y controlar la conversión y el contenido de PMIDA de una manera predecible mediante el ajuste de la velocidad de alimentación, el flujo de oxígeno y/o la temperatura de reacción. En una serie de CSTR, el último reactor opera en condiciones terminales, lo que por lo general refleja una conversión $> 95\%$ y son, por lo tanto, normalmente de orden no cero con respecto al PMIDA. Por comparación del análisis de FTIR del medio de reacción en dos tiempos de permanencia diferentes, por ejemplo, cuando se hace un análisis a la salida del reactor final y otro a la salida del penúltimo reactor en estado estacionario, la constante de velocidad de reacción se puede inferir basándose en un orden de reacción conocido o determinado. La estimación de la constante de velocidad puede refinarse mediante análisis por separado de las muestras de los dos reactores por HPLC de laboratorio o en línea. La conversión puede después proyectarse sobre la base de los análisis continuos o repetitivos de FTIR del medio de reacción que sale del penúltimo reactor.

Aunque los datos de FTIR obtenibles durante las distintas condiciones de reacción que no son de orden cero son particularmente útiles en la estimación del orden y la velocidad de las reacciones de oxidación, los procedimientos de la invención abarcan la aplicación de algoritmos mediante los cuales se proyectan los puntos finales a partir de los datos tomados en las condiciones de orden cero o pseudo cero que generalmente prevalecen durante más del 95 % de un ciclo de reacción por lotes típico, o en CSTR que no sean el último de una serie de los mismos, o en la mayor parte de la longitud o la altura de un reactor de flujo de pistón. Como se discute más adelante, los datos de laboratorio y de planta se pueden combinar para proporcionar un algoritmo general para la predicción del punto final a partir de los datos tomados en diferentes puntos en el ciclo de reacción por lotes o en varias posiciones en un tren de reacción continua.

Como también se explica más adelante, el análisis FTIR se puede combinar con otros procedimientos para el control de la reacción de oxidación para refinar la estimación de la conversión, por ejemplo, mediante el suministro de datos mediante los cuales la estimación proporcionada por otros procedimientos puede ser compensada para la oxidación de los subproductos de C_1 .

El consumo de oxígeno acumulado puede proporcionar una base más para estimar el grado de conversión del

PMIDA. Como se señaló anteriormente, el reactor de oxidación se hace funcionar preferentemente bajo control de presión, aireando el espacio de cabeza del reactor en respuesta a un sensor de presión para mantener una presión sustancialmente constante. Mediante la medición de la velocidad de introducción de un gas que contiene oxígeno de contenido de O₂ conocido, la medición de la velocidad a la que se extrae el gas de ventilación de la zona de reacción de oxidación y el análisis del gas de purga de oxígeno, se puede determinar la tasa de consumo de oxígeno instantáneo. Mediante la integración de la tasa de consumo de oxígeno con el tiempo, se puede determinar el consumo de oxígeno acumulado y el consumo de oxígeno acumulado es sustancialmente proporcional a la conversión de PMIDA, ajustado para la formación y oxidación de formaldehído y ácido fórmico, es decir, el consumo de oxígeno es estequiométricamente equivalente a la conversión de PMIDA y la formación de formaldehído y ácido fórmico, de acuerdo con la relación:



El consumo de oxígeno acumulado se puede comparar con la carga inicial de PMIDA a un reactor por lotes o a la velocidad integrada en el tiempo de la introducción de PMIDA de un reactor continuo. El ajuste para la generación y oxidación de formaldehído y ácido fórmico se puede hacer sobre la base del análisis en línea para estos compuestos o sobre la base de los datos históricos. El valor histórico puede ser o bien una cifra fija basada en el análisis estadístico a largo plazo de los datos analíticos sobre la solución de reacción del producto o un valor evolutivo basado en el análisis estadístico de los datos históricos recientes, ya sea de los últimos lotes en un procedimiento de oxidación discontinuo o de análisis recientes con un tiempo de residencia comparable en un procedimiento continuo, en cada caso en condiciones de temperatura, flujo de oxígeno, presión de oxígeno, carga de catalizador, etc., que son las mismas que el lote para el que se calcula la conversión. Cuando se usa un catalizador de carbono, los valores de formaldehído y ácido fórmico son relativamente uniformes con independencia de la actividad del catalizador, en parte porque el propio carbono es significativamente menos eficaz que un metal noble sobre catalizador de carbono para la oxidación de estos subproductos. Un metal noble sobre catalizador de carbono es mucho más eficaz para la oxidación de los C₁, de modo que el contenido de C₁ de la fase condensada es más dependiente de la actividad del catalizador, ya que esta se ve afectada, por ejemplo, por la antigüedad y reposición del catalizador.

Un reactor continuo también se puede controlar para mantener una relación instantánea específica entre el consumo de oxígeno y la introducción del PMIDA. La conversión según la estimación del consumo de oxígeno acumulado durante un período definido de operación puede además ser ajustada por cualquier diferencia en la tasa molar en la que se introduce PMIDA en el sistema de reacción frente a la tasa molar a la que se extrae la suma de glifosato y PMIDA sin reaccionar del mismo. Preferentemente, sin embargo, el funcionamiento en estado estacionario se mantiene tanto para conservar la estabilidad del procedimiento en general como para eliminar cualquier acumulación o disminución del volumen de trabajo de reacción como una variable que afecta a la estimación de la conversión.

Cuando la conversión se controla mediante el consumo de oxígeno, la conversión estimada se puede refinar de forma continua o repetitiva mediante el uso de un electrodo de oxígeno, que mide de manera efectiva el contenido de oxígeno disuelto del medio de reacción acuoso y/o por una sonda de potencial de oxidación/reducción, que mide el potencial del catalizador en el medio. En la Fig. 18 se muestran los rastros típicos del flujo de O₂ y el contenido de oxígeno disuelto del medio acuoso como una función del tiempo para un ciclo por lotes típico. Cuando la tasa de introducción de oxígeno se controla en respuesta al electrodo de oxígeno para mantener un nivel de oxígeno disuelto constante, este puede contribuir a la precisión de la correlación entre el consumo de oxígeno y la conversión.

La precisión con la que se utiliza el consumo de oxígeno para estimar la conversión y/o el contenido residual de PMIDA puede ser aumentada mediante la combinación de la medición del consumo de oxígeno con otros procedimientos para determinar la conversión. Por ejemplo, se puede determinar analíticamente un contenido de PMIDA puntual de base a partir de una muestra tomada en una conversión relativamente alta, por ejemplo, cercana al 95 % y el consumo de oxígeno medido desde el momento en el que se toma la muestra como punto base. De esta manera, el error en la medición del flujo de oxígeno acumulado o que surge del consumo que no sea para la oxidación de PMIDA, o PMIDA y los subproductos C₁, es una fracción solamente de la necesidad de oxígeno incremental para la etapa final de la conversión en lugar de una fracción del oxígeno total requerido para la conversión de todo el PMIDA cargado en el reactor. Así, por ejemplo, si la conversión objetivo es 99,0 % y un análisis FTIR o HPLC de una muestra tomada para establecer un punto de base posterior en el lote indica una conversión de 94,7 %, en el análisis de la muestra puntual de base puede haber un error de 3 % en la correlación del consumo de oxígeno acumulado medido con la conversión desde el punto de base en adelante es igual a solamente un error de ~ 0,13 % en la conversión en general, además de cualquiera que sea el error que pueda haber en el análisis de la muestra del punto de base.

Tal combinación de mediciones es particularmente ventajosa porque procede de un punto base en el que el

contenido de PMIDA residual sigue siendo apreciable. Hasta este punto, el análisis PMIDA sigue siendo bastante fiable, pero el consumo de oxígeno acumulado está sujeto a un error significativo. El procedimiento combina entonces un análisis químico en el punto de base con la determinación del consumo de oxígeno durante la etapa final de la reacción posterior a ese punto base, durante el cual la precisión del contenido de PMIDA residual generalmente puede comenzar a deteriorarse pero el error en la determinación del consumo de oxígeno contribuye mínimamente al error de la determinación global. Dicho de otra manera, el procedimiento se rige por los resultados analíticos durante la parte principal de la reacción en la que el análisis químico es la medida más fiable, pero cambia al consumo de oxígeno durante las etapas finales de la reacción en la que la fiabilidad del consumo de oxígeno no solo es relativamente mejor, sino que generalmente también se convierte en superior a la fiabilidad de los análisis químicos.

El procedimiento además puede refinarse mediante la medición analítica del formaldehído y ácido fórmico residual a lo largo de la reacción y en particular posterior al punto de base de una elevada conversión. La medición de los cambios en el contenido de formaldehído y ácido fórmico entre el punto de base y un punto final real o de prueba permite refinar la relación entre el consumo de oxígeno y el contenido de PMIDA residual mediante la compensación del oxígeno que puede ser consumido en la oxidación de los subproductos C_1 . Aunque la precisión de los procedimientos analíticos tales como FTIR para PMIDA se deteriora a altas conversiones, la exactitud de los análisis del formaldehído y el ácido fórmico se mantiene bastante alta. Además, debido a que el formaldehído y el ácido fórmico se consumen y generan durante la reacción, incluyendo la etapa final posterior al punto de base, el nivel residual de los compuestos C_1 es generalmente mayor que el de PMIDA residual en el punto final deseado, contribuyendo aún más a la exactitud de los análisis para estos subproductos por FTIR, HPLC u otra técnica apropiada.

La práctica del procedimiento combinado con la compensación de C_1 se elabora adicionalmente a continuación con respecto al procedimiento de generación de calor para la evaluación de la conversión y estimación del punto final de la reacción. La reacción se puede controlar después del punto de base de alta conversión mediante cualquiera de consumo de oxígeno, generación de calor o generación de CO_2 . La compensación de C_1 después de que el punto de base funciona sustancialmente con el mismo principio en todos estos procedimientos, proporcionándose a continuación otros detalles relacionados con la generación de calor.

La disminución de la tasa de consumo de oxígeno a bajas concentraciones de PMIDA puede proporcionar otra o una base adicional para refinar la estimación basada en el consumo de oxígeno acumulado y/o conseguir una base independiente para estimar el contenido de PMIDA residual hacia el final de un ciclo de reacción discontinuo o en el último de una serie de CSTR. La oxidación de PMIDA en glifosato es fundamentalmente de primer orden en el PMIDA, o aproximadamente. Durante la mayor parte de la reacción, donde el contenido de PMIDA es alto, la velocidad de reacción está limitada por la transferencia de masa de oxígeno en la fase acuosa. Sin embargo, hacia el final de la reacción, generalmente a las conversiones de PMIDA que superan el 98 %, la cinética se convierte en limitante y se observa un comportamiento de primer orden. Las oxidaciones de formaldehído a ácido fórmico y de ácido fórmico a dióxido de carbono son también reacciones de orden distinto de cero. Los exponentes adecuados para un sistema de reacción particular en un intervalo dado de conversión se pueden derivar para cada sustrato, es decir, PMIDA, formaldehído y ácido fórmico mediante observación empírica, estudios cinéticos y análisis estadístico. Las constantes de velocidad cinética para cada reacción se pueden derivar de una combinación de datos de laboratorio y datos de un reactor industrial que comparan el consumo de oxígeno con el análisis de PMIDA, formaldehído y ácido fórmico de una serie de muestras tomadas durante las operaciones de orden no cero, es decir, en condiciones en las que la velocidad de reacción está disminuyendo. A partir de los datos que establecen el orden de las reacciones respectivas y las constantes de velocidad aplicables, el contenido de PMIDA residual puede deducirse de la comparación del lote inicial de carga de PMIDA, o de la tasa de introducción de PMIDA en un sistema de reacción continuo frente a la tasa residual de consumo de oxígeno a una concentración de oxígeno disuelto sustancialmente constante durante la reacción que no es de orden cero, ya sea al final de un ciclo de reacción por lotes o al final de una serie de CSTR. En la medida en que el comportamiento de las diversas reacciones de oxidación se aproxima al primer orden, un componente de la tasa de consumo de oxígeno instantáneo es directamente proporcional al contenido de PMIDA residual, un componente adicional es directamente proporcional al formaldehído residual y un componente adicional es directamente proporcional al ácido fórmico residual. Si las reacciones son esencialmente de primer orden y se conocen las constantes de velocidad respectivas, se puede desarrollar un algoritmo relativamente simple para determinar el contenido de PMIDA residual como una función del consumo de oxígeno instantáneo. En la medida en que el orden de cualquiera de las diversas reacciones se diferencia del primer orden, la determinación del contenido residual de PMIDA a partir de la tasa de oxidación instantánea se vuelve más compleja. No obstante, cuando los órdenes de las reacciones se establecieron razonablemente a partir de datos a escala de laboratorio y/o a escala industrial históricos, se pueden desarrollar ecuaciones y/o correlaciones estadísticas rigurosas mediante las cuales se puede seleccionar el PMIDA residual de la tasa de consumo de oxígeno instantánea. En el caso de una serie de CSTR, el procedimiento de la tasa de consumo diferencial de oxígeno puede ser calibrado mediante la estimación de la constante de la velocidad cinética o función de la misma a partir del análisis de PMIDA de muestras del medio acuoso que entra y sale de la zona de reacción final. En cualquiera de las conversiones convencionales o en la producción de una mezcla de reacción de productos con un contenido excepcionalmente bajo de PMIDA, la reacción que se produce en la zona de reacción de la etapa final de un procedimiento de oxidación continuo es normalmente de orden distinto de cero. Como en el caso

de la compensación de C_1 como se mencionó anteriormente, los datos históricos pueden basarse ya sea en el análisis estadístico a largo plazo, o reflejar los valores evolutivos basados en el análisis de los resultados recientes. El muestreo también puede servir de base para la estimación de las constantes cinéticas para la oxidación de formaldehído y ácido fórmico. Sobre la base de los datos que definen las órdenes de las diversas reacciones y las respectivas constantes de velocidad, el consumo de oxígeno asociado con la oxidación de C_1 también se puede estimar en un sistema continuo, lo que permite determinar el PMIDA residual a partir del equilibrio del consumo de oxígeno.

Una vez que se ha establecido una línea de base, el valor de la constante de velocidad se puede ajustar en base a la variación en la tasa de disminución del consumo de oxígeno desde el punto en el que se observa el comportamiento de orden distinto de cero, es decir, de la primera derivada (negativa) de la tasa de consumo de oxígeno, cuyo valor absoluto es inversamente proporcional a la constante de velocidad. Además, a medida que el catalizador envejece y su actividad disminuye de manera significativa, el efecto sobre las constantes de velocidad de primer orden puede ser recalibrado periódicamente renovando el muestreo de la zona de reacción final o cercana al final del lote. Ver la derivación establecida a continuación para la determinación de la constante de velocidad mediante el análisis de la disminución de la velocidad de reacción como se mide por la tasa de generación de calor. El mismo análisis se aplica al consumo de oxígeno, sustituyendo este término por la generación de calor en la derivación.

En una reacción por lotes, una función de la constante de velocidad y el orden de la reacción también pueden establecerse a partir de una pluralidad de mediciones de consumo de oxígeno instantáneo, sustancialmente como se describe anteriormente con respecto al FTIR. Si el consumo de oxígeno instantáneo se controla en combinación con los análisis de la solución de reacción, por ejemplo, utilizando FTIR o HPLC y el contenido de PMIDA residual real determinado como una función de consumo de oxígeno instantáneo en uno o más puntos durante la etapa de oxidación que no es de orden cero, se pueden usar varias mediciones del consumo de oxígeno instantáneo durante esta etapa para proyectar un punto final deseado de una reacción por lotes, también como se ha descrito anteriormente con respecto a FTIR. La conversión en el CSTR final de una serie de los mismos puede ser proyectada basándose en la medición del consumo de oxígeno instantáneo respecto a la velocidad de alimentación de PMIDA en los reactores aguas arriba del reactor final, y tiempo de residencia en el reactor final. En este caso, el orden de la reacción se puede determinar por separado a partir de los datos analíticos o de funcionamiento históricos obtenidos a partir de un reactor de laboratorio o reactor por lotes industrial.

Como se discute más adelante, el consumo de oxígeno se puede combinar con otros procedimientos para el control de la reacción para refinar la estimación de la conversión. Por ejemplo, se pueden utilizar análisis de HPLC, FTIR o de oxidación electroquímica para compensar el consumo de oxígeno para la oxidación de C_1 .

Una alternativa adicional para la estimación de la conversión de PMIDA comprende la medición de la generación de dióxido de carbono acumulado. En la reacción de oxidación, se elimina un grupo carboximetilo y se convierte en dióxido de carbono o una combinación de dióxido de carbono y otros compuestos C_1 , es decir, el formaldehído y ácido fórmico. Por lo tanto, la conversión de PMIDA es directamente proporcional a la suma molar de generación acumulada de CO_2 más formaldehído y la generación de ácido fórmico y la oxidación. Mediante la medición de la generación de CO_2 acumulado y ajuste para otros compuestos C_1 , se puede hacer una estimación de la conversión de PMIDA. El ajuste para el formaldehído y el ácido fórmico obtenidos en la reacción se puede determinar esencialmente en base a lo descrito anteriormente para la estimación de la conversión de PMIDA mediante el consumo de oxígeno. También como en el caso del consumo de oxígeno, las conversiones estimadas a partir de la generación de calor acumulado en un sistema de reacción continuo pueden ser ajustadas por cualquier diferencia en la tasa molar en la que se introduce PMIDA en el sistema de reacción frente a la tasa molar a la que se extrae la suma de glifosato y PMIDA sin reaccionar del mismo.

Además, como se ha descrito anteriormente con respecto al consumo de oxígeno acumulado, la precisión con la que la generación de dióxido de carbono acumulado se utiliza para estimar la conversión y/o el contenido de PMIDA residual se puede mejorar mediante la combinación de la medición de generación de CO_2 con otros procedimientos para determinar la conversión. Por ejemplo, se puede determinar analíticamente un contenido de PMIDA de punto de base a partir de una muestra tomada en una conversión relativamente alta y la generación de CO_2 desde el momento en el que se toma la muestra de punto base. Como en el caso de la determinación de la conversión y/o el punto final del consumo de oxígeno, el error en la medición de liberación de CO_2 acumulado, o que surge de la generación de CO_2 que no sea de la oxidación de PMIDA o subproductos de C_1 , es una fracción solamente de la generación de CO_2 incremental durante la etapa final de la conversión posterior al punto de base en lugar de una fracción del total de CO_2 generado en la conversión de todo el PMIDA cargado en el reactor.

Este procedimiento combinado disfruta de las mismas ventajas que el procedimiento analítico y de consumo de oxígeno combinado como se describió anteriormente. Por lo tanto, se rige por el análisis químico hasta el punto de base de mayor conversión durante el cual este tipo de análisis es el más fiable, a continuación, cambia en el punto de base al CO_2 acumulado durante la etapa final de la reacción, durante la cual el último procedimiento proporciona generalmente una precisión superior a la del análisis químico.

En este procedimiento combinado, la compensación para la formación y el consumo de formaldehído y ácido fórmico

se puede lograr de la misma manera que en general se ha descrito anteriormente con respecto al procedimiento de consumo de oxígeno y elaborado a continuación con respecto al procedimiento de generación de calor.

5 También, como en el caso en el que la conversión se calcula a partir del consumo de oxígeno acumulado, la estimación basada en la generación de CO₂ acumulado puede ser refinada o bien se controla de forma independiente el contenido de PMIDA residual midiendo la disminución de la tasa de generación de CO₂ durante la parte de cierre de un reactor por lotes, o en las condiciones terminales que prevalecen en el último de una serie de CSTR. Si la velocidad de adición de oxígeno se controla para mantener un potencial de oxígeno constante en respuesta a un electrodo de ORP y/o un contenido de oxígeno disuelto constante en respuesta a un electrodo de oxígeno, la exactitud de la estimación basada en la generación de CO₂ se mejora esencialmente de la misma manera que mejora la precisión de una estimación basada en el consumo de oxígeno es mayor. La Fig. 20 ilustra los perfiles típicos de contenido de oxígeno y contenido de dióxido de carbono en el gas de ventilación como una función del tiempo durante la oxidación catalítica por lotes del PMIDA en glifosato y la Fig. 21 muestra el perfil similar para el potencial de oxidación/reducción durante el lote.

15 Puesto que la reacción es de primer orden en el PMIDA, el contenido de PMIDA residual también puede deducirse de la comparación de la carga de PMIDA inicial del lote o la tasa de introducción de PMIDA en un sistema de reacción continuo frente a la tasa residual de la generación de dióxido de carbono instantánea, especialmente a la concentración de oxígeno disuelto constante, ya sea al final de un ciclo de reacción por lotes o en el final de una serie de CSTR. Para los propósitos de esta alternativa, la constante de velocidad cinética o una función de la misma se puede estimar y actualizar esencialmente de la misma manera como se ha descrito anteriormente para la estimación de la conversión de PMIDA a partir de la tasa de disminución en el consumo de oxígeno. Más particularmente, la constante de velocidad se puede determinar de acuerdo con la variación establecida a continuación con respecto a la generación de calor, pero sustituyendo la generación de dióxido de carbono por la generación de calor.

25 En una reacción por lotes, también puede establecerse una función de la constante de velocidad y el orden de la reacción a partir de una pluralidad de mediciones de la generación de CO₂ instantánea, sustancialmente como se describe anteriormente con respecto al consumo de oxígeno y el FTIR. Si la generación de CO₂ se controla en combinación con los análisis del medio de reacción, por ejemplo, utilizando FTIR o HPLC y el contenido residual PMIDA real determinado como una función de la generación de CO₂ instantánea en uno o más puntos durante la etapa de oxidación que no es de orden cero, se pueden usar varias mediciones de la generación de CO₂ instantánea durante esta etapa para proyectar un punto final deseado de una reacción por lotes, también como se describe anteriormente con respecto a FTIR. La conversión en el CSTR final de una serie de los mismos puede ser proyectada basándose en la medición de la generación de CO₂ instantánea con respecto a la tasa de alimentación de PMIDA en los reactores de aguas arriba y el tiempo de residencia en el reactor final. En este caso, el orden de la reacción se puede determinar por separado de los datos analíticos o de funcionamiento históricos obtenidos a partir de un reactor de laboratorio o por lotes industrial.

35 Como se discute más adelante, la generación de dióxido de carbono se puede combinar con otros procedimientos para el control de la reacción para perfeccionar la estimación de la conversión. Por ejemplo, se pueden utilizar los análisis HPLC y FTIR para compensar la generación de CO₂ de la oxidación de C₁.

40 En una realización alternativa, la conversión de PMIDA puede estimarse a partir de una combinación del consumo de oxígeno y la generación de dióxido de carbono. Aunque cada uno proporciona independientemente una base para la estimación, cada uno también se puede usar como un control frente al otro. Además, las observaciones del consumo de oxígeno, la generación de dióxido de carbono, el análisis FTIR, y otros parámetros pueden estar integradas en un modelo quimiométrico que también integra otras relaciones de datos tales como, por ejemplo, los cálculos de equilibrio de materiales y energético para la etapa de reacción. Este modelo también puede integrar opcionalmente los datos resultantes de otros procedimientos de detección del punto final como se describe a continuación, incluyendo la generación de calor acumulado, la generación de calor diferencial y la oxidación electroquímica.

50 Como se ilustra en la Fig. 20, el contenido de oxígeno del gas de ventilación del reactor generalmente aumenta bruscamente a medida que se acerca el punto final de un ciclo de reacción de oxidación por lotes. Los datos que se basan en los perfiles ilustrados en la Fig. 20 proporcionan la base para determinar tanto el consumo de oxígeno acumulado como diferencial en los procedimientos de consumo de oxígeno de la invención para la estimación del punto final. Además, dada la fuerte respuesta del contenido de O₂ del gas de ventilación a la conversión a medida que la reacción se acerca a su punto final, el contenido de O₂ del gas de ventilación como tal o la tasa de cambio en el mismo, proporciona una base razonablemente precisa para la proyección de un punto final de la reacción, o la estimación de la extensión de la conversión, con independencia de si el contenido de O₂ medido se convierte en un consumo de oxígeno acumulado o en una tasa instantánea del mismo. Los datos analíticos o de funcionamiento históricos obtenidos a partir de reactores de laboratorio o industriales se pueden usar para calibrar la detección del punto final de la reacción mediante la medición del contenido de O₂ del gas de ventilación. Las conversiones y los puntos finales tal como se estiman a partir de los perfiles de oxígeno del gas de ventilación pueden proporcionar una base para el ajuste de los parámetros de reacción tales como el tiempo de residencia del PMIDA, temperatura de reacción e intensidad de la agitación en el establecimiento y mantenimiento de un contenido de PMIDA residual

objetivo en la solución de reacción del producto que sale de un reactor de retromezcla continua o de flujo de pistón continuo.

Como se ilustra en la Fig. 20, el contenido de O₂ del gas de ventilación puede ser relativamente alto ya en una fase temprana del curso de una reacción por lotes, por lo general antes de que el medio de reacción acuoso se haya calentado hasta la temperatura de reacción objetivo. En tal caso, el punto final objetivo o la conversión se indica por el contenido de O₂ del gas de ventilación alcanzado después de un tiempo de reacción por lotes mínimo adecuado o un tiempo de residencia mínimo en el reactor continuo. El tiempo mínimo requerido es aquel que es suficiente para que, en las condiciones que prevalecen en la zona de reacción, exista una correlación única entre el contenido de O₂ del gas de ventilación frente a la conversión y/o contenido de PMIDA residual en el curso de una reacción adicional posterior a dicho tiempo de reacción o tiempo de residencia mínimo. Por ejemplo, el gas de ventilación se puede controlar después de que la reacción haya entrado en la etapa de orden distinto de cero con respecto al consumo de PMIDA, generalmente a una conversión por encima de aproximadamente 95 % o incluso por encima de 98 %. Sin embargo, el requisito de "tiempo mínimo" a menudo se puede cumplir antes. En condiciones de reacción típicas, el contenido de gas de O₂ del gas de ventilación puede llegar a ser una función única de la conversión después de un tiempo mínimo de reacción o residencia que proporciona una conversión algo por debajo del 95 %, en cuyo caso puede ser conveniente comenzar después de alcanzar el contenido de gas de O₂ del gas de ventilación a dicha conversión más baja.

En un reactor de tanque típico, ya sea por lotes o CSTR, el espacio de cabeza es sustancialmente retromezclado y el volumen y tiempo de residencia en el espacio de cabeza puede ser sustancial, amortiguando, por lo tanto, potencialmente la respuesta del contenido de O₂ del gas de ventilación a la conversión si se mide mediante el muestreo de la fase de gas a granel, tendiendo, por lo tanto a enmascarar el punto final. Por lo tanto, en ciertas realizaciones preferidas, la respuesta se ve reforzada por el control del contenido de O₂ de la fase gaseosa de forma instantánea a medida que sale o se desprende de la fase líquida. Esto normalmente se puede conseguir, por ejemplo, mediante la separación de una muestra representativa del medio de reacción líquido acuoso y dirigiendo la muestra a un separador de gas/líquido que opera a la misma presión que el reactor, de donde la fase de separación de gas se analiza para determinar el contenido de O₂. La muestra se retira de debajo del nivel de líquido y el separador de gas/líquido puede ser descargado de nuevo en el espacio de cabeza del reactor. Opcionalmente, se puede sumergir una sonda analítica en la fase líquida que es eficaz para la detección del gas naciente liberado de la fase líquida. En otra alternativa, se puede colocar un dispositivo de muestreo para capturar las burbujas que se forman en la fase líquida y dirigirlas a un cromatógrafo de gases u otro dispositivo analítico para la determinación del contenido de oxígeno.

Cuando se usa un catalizador de metal noble para la reacción, el caudal de oxígeno puede en algunos casos disminuir significativamente a medida que la reacción se aproxima a su punto final, por ejemplo, hacia el final de un ciclo de reacción por lotes o en el reactor final en una serie de CSTR. Esto crea condiciones propicias para la oxidación de los subproductos C₁, tales como formaldehído y ácido fórmico, ayuda a prevenir la oxidación del glifosato a AMPA e inhibe la degradación oxidativa del catalizador. Cuando se adoptan tales medidas, el contenido de O₂ instantáneo del gas de ventilación no puede aumentar tan bruscamente como se desea para la identificación de punto final preciso. Sin embargo, incluso cuando existe un caudal de oxígeno reducido, la utilización de oxígeno puede disminuir de forma relativamente brusca cuando el lote se acerca a su fin. Por lo tanto, el punto final también se puede detectar mediante la utilización instantánea de oxígeno o la velocidad de cambio en la misma, lo que por otra parte es de una manera sustancialmente similar a la detección *per se* del O₂ del gas de ventilación.

La utilización de oxígeno se determina preferentemente mediante la comparación del caudal de oxígeno que llega al reactor con el producto del caudal del gas de ventilación y el contenido de O₂ del gas de ventilación tal como se determina en la fase de gas que sale de la fase líquida. Para esta última determinación, se utiliza preferentemente una muestra separada para producir una muestra de gas de ventilación separada en la que se analiza el O₂. Opcionalmente, tal como se ha descrito anteriormente, se puede usar una sonda sumergida en la fase líquida.

Del mismo modo, como se demuestra además en la Fig. 20, el contenido de CO₂ del gas de ventilación disminuye drásticamente en los últimos minutos antes del punto final típico. Por lo tanto, como una alternativa al uso de los datos reflejados por el perfil de CO₂ del gas de ventilación en los métodos de generación de CO₂ acumulada e instantánea (o en combinación con el mismo), el contenido de CO₂ instantáneo del gas de ventilación y/o la tasa de cambio del mismo, puede por sí mismo proporcionar una indicación útil del punto final para el sistema de reacción. Los datos analíticos históricos pueden ser utilizados de la misma manera para calibrar la detección del punto final mediante el contenido de CO₂ del gas de ventilación como se ha descrito anteriormente para el contenido de O₂ del gas de ventilación. La aplicación de la detección del punto final del contenido de CO₂ a los sistemas por lotes, de retromezcla continua y de flujo de pistón continuos es también la misma que para el contenido de O₂ del gas de ventilación como se ha descrito anteriormente, incluyendo los procedimientos descritos para el aislamiento de una muestra del gas de ventilación que se desprende de la fase líquida o el uso de una sonda sumergida en el líquido acuoso. El refinamiento adicional de punto final se puede realizar siguiendo tanto el contenido de O₂ del gas de ventilación como el contenido de CO₂ del gas de ventilación. O bien se puede utilizar para comprobar y/o ajustar el otro.

Como se ilustra adicionalmente en la Fig. 18, el contenido de oxígeno disuelto del medio de reacción acuoso puede

utilizarse también en la forma descrita inmediatamente arriba para el contenido de O₂ y/o CO₂ del gas de ventilación en la identificación de los puntos finales a los cuales se ha reducido la concentración de PMIDA residual hasta un nivel deseado. En las operaciones particulares ilustradas, se puede observar una respuesta más aguda en el contenido de O₂ y/o CO₂ del gas de ventilación, en comparación con el oxígeno disuelto. Como se ha indicado, la tasa de flujo de oxígeno se reduce generalmente durante los últimos minutos de la reacción para minimizar la formación de AMPA y evitar el envenenamiento por oxígeno de un catalizador de metal noble y esto puede amortiguar el efecto de la disminución de la velocidad de reacción sobre el oxígeno disuelto. Sin embargo, dependiendo de la selección de catalizador y de otras condiciones impuestas en el procedimiento, se puede obtener una identificación de punto final razonablemente precisa mediante el control de esta variable. Al igual que los otros procedimientos, la detección del punto final por el nivel de oxígeno disuelto puede ser calibrada por comparación con los datos analíticos de la FTIR o de la HPLC históricos obtenidos en un reactor de laboratorio o en un reactor de oxidación industrial.

De acuerdo con un procedimiento alternativo adicional de la invención, la conversión de PMIDA puede controlarse y/o proyectarse un punto final definido por una concentración de PMIDA residual objetivo basado en el análisis FTIR o HPLC en línea para uno o más productos de oxidación excesiva, tales como, por ejemplo, ácido aminometilfosfónico ("AMPA"). En base a la síntesis de los datos analíticos históricos obtenidos a partir del funcionamiento de un reactor de oxidación a escala de laboratorio o industrial, se puede desarrollar una correlación fundamental o empírica entre la acumulación de AMPA y la conversión. Tal correlación puede variar dependiendo de si el sistema de reacción comprende un reactor por lotes, una serie de reactores de retromezcla continuos o un reactor de flujo de pistón. Basándose en los mismos datos o similares, también se puede desarrollar una correlación entre la acumulación de AMPA y el tiempo de reacción para un reactor por lotes, especialmente hacia el final del ciclo de reacción; o la acumulación de AMPA en función del tiempo de residencia en el último de una serie de reactores de retromezcla continuos o a la salida de un reactor de flujo de pistón. La combinación de una correlación entre el contenido de PMIDA frente al contenido de AMPA con una correlación del contenido de AMPA frente al tiempo, se puede desarrollar un algoritmo de proyección de punto final basado en la medición del contenido de AMPA. Si la respuesta de AMPA es más aguda que la respuesta de PMIDA, la precisión de la detección del punto final puede mejorarse frente a un procedimiento basado en el análisis directo de PMIDA solo. Las proyecciones de conversión y de punto final basadas en la acumulación de AMPA, u otros productos de oxidación excesiva, se pueden comparar con los datos de otros procedimientos de control de la conversión como se discute en el presente documento y la comparación integrada en un programa general para la estimación y comprobación cruzada de dichas proyecciones.

De acuerdo con una alternativa adicional, la conversión y/o punto final de la reacción de PMIDA se puede controlar o determinar por la respuesta electroquímica del medio de reacción acuoso a una corriente impuesta o tensión impuesta. En tales procedimientos, se impone un potencial entre un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, estando ambos electrodos sumergidos en el medio de reacción acuoso o en una muestra del mismo. Se puede determinar una estimación del grado de conversión y del contenido de PMIDA residual a partir de una función de la potencia que se consume en el mantenimiento de una densidad de corriente de selección o una diferencia de potencial entre los electrodos de selección. Los procedimientos se basan en la diferencia en el potencial requerido para la oxidación electroquímica de PMIDA, que es relativamente baja, frente al potencial requerido para la oxidación de glifosato, que es relativamente alta. A conversiones bajas a moderadas, la corriente fluye entre los electrodos a una tensión eficaz para la oxidación electroquímica de PMIDA, pero es insuficiente para la oxidación electroquímica de glifosato. Cuando el PMIDA se agota lo suficiente, el flujo de corriente disminuye, ya sea bruscamente, o se desplaza sustancialmente a la oxidación electroquímica de glifosato. En cualquiera de los casos, la relación tensión/corriente cambia de manera que es necesario un mayor consumo de energía para mantener una densidad de corriente dada.

En una alternativa para la detección electroquímica o control de la conversión de PMIDA, se mantiene una densidad de corriente de selección entre los electrodos y la tensión necesaria requerida para mantener esa densidad de corriente se mide de forma continua o intermitente. La densidad de corriente de selección mantenida entre los electrodos sumergidos en el medio de reacción acuoso o una muestra del mismo se lleva a cabo preferentemente de forma sustancialmente constante, pero opcionalmente puede ser una densidad de corriente programada, por ejemplo, una serie de densidades de corriente discretas o una exploración de corriente. La extinción de PMIDA a un nivel residual objetivo es detectada por un aumento de la tensión necesaria para mantener la densidad de corriente de selección. La tensión que es necesaria para mantener la densidad de corriente de selección en el contenido de PMIDA objetivo es esencialmente el potencial requerido para la oxidación de PMIDA, más un incremento necesario para superar la resistividad de la solución entre los electrodos y cualquier ensuciamiento o de otra fuente de polarización en los electrodos. Debido a que los compuestos subproducto de C₁ formaldehído y ácido fórmico están sujetos a la oxidación electroquímica a un potencial más bajo que el requerido para la oxidación de PMIDA, la densidad de corriente impuesta o de selección es la suma de la suficiente para la oxidación de los C₁ y posiblemente otras impurezas fácilmente oxidables, más un incremento que proporciona el equivalente de Faraday de una concentración PMIDA objetivo. Durante el funcionamiento a alta a moderada concentración PMIDA, la densidad de corriente se utiliza en su totalidad para la oxidación de los C₁, otras impurezas de fácil oxidación y PMIDA y la tensión se mantiene relativamente constante a un nivel ligeramente por encima del potencial requerido para la oxidación de PMIDA. A medida que la concentración de PMIDA cae por debajo del umbral objetivo, la suma de los

productos de oxidación de C_1 , otras impurezas fácilmente oxidables y PMIDA ya no es suficiente para la utilización de la densidad de corriente de selección y la tensión aumenta al potencial requerido para la oxidación de glifosato. En una reacción por lotes, este punto final puede ser identificado por una inflexión brusca en una gráfica de tensión frente al tiempo, por ejemplo, tal como se presenta en un gráfico de control de las operaciones del procedimiento.

5 Como se describe adicionalmente en el presente documento, "la densidad de corriente de selección" y "corriente" a veces se denominan como "corriente de selección" y "corriente", respectivamente. Con una tensión suficiente para electrooxidación de PMIDA pero no de glifosato, la suma del contenido de PMIDA y C_1 es una función de densidad de corriente en lugar de la corriente absoluta, debido a que la densidad de corriente es una función de la corriente absoluta y de la escala y de la geometría del circuito electrolítico, depende de la zona y la orientación de los
10 electrodos que se presentan a la solución en el circuito electrolítico. Los expertos en la técnica reconocerán que, en la aplicación práctica del procedimiento de la invención en una instalación de fabricación, una vez que la estructura de los elementos de circuito y el circuito, incluyendo electrodos, esté fija, la variable realmente impuesta y controlada y contra la cual se mide y presenta la tensión requerida, puede ser la corriente en lugar de la densidad de corriente. Pero por las mismas razones, una vez que la escala, la estructura y geometría del sistema está fija, la selección de
15 la corriente es equivalente a la selección de la densidad de corriente.

Un gráfico de tensión frente al tiempo (y conversión) a una densidad de corriente constante se ilustra en la Fig. 7. Esta es ilustrativa de la lectura obtenida a partir de un instrumento de procedimiento que se utiliza para el seguimiento de la conversión de PMIDA y/o la estimación o la identificación de un punto final deseado. La Fig. 8
20 comprende una serie de gráficos de tensión frente a tiempo y conversión que pueden utilizarse en la selección de la corriente programada que es más eficaz para detectar el punto final/grado de conversión deseado. En la Fig. 8, la tensión se registra como una función del tiempo a una variedad de densidades diferentes de corriente de selección. Se verá que si la densidad de corriente de selección es demasiado alta, la impedancia de la solución oscurece el efecto de la oxidación electroquímica y no se observa una inflexión aguda cuando la concentración de PMIDA cae a un valor objetivo. Una corriente inferior, por otra parte, es potencialmente efectiva para la identificación de un
25 contenido residual de PMIDA objetivo muy bajo, y por lo tanto una alta conversión. Sin embargo, si la corriente es demasiado baja, el punto final puede ser oscurecido por la corriente de fondo o utilizarse en su totalidad por la oxidación de formaldehído, ácido fórmico y diversas impurezas fácilmente oxidables. Por lo tanto, si en la detección del punto final se utiliza una corriente demasiado baja, esto puede tener como resultado la prolongación del ciclo de reacción de oxidación catalítica en la medida en la que se incurre en un riesgo de reacción exagerada, es decir, la oxidación del producto glifosato a AMPA. En la gráfica en cuestión, la corriente óptima es de entre aproximadamente
30 4 y aproximadamente 7 miliamperios.

Más en general, se prefiere que la densidad de corriente de selección esté en el intervalo entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,7 mA/mm², preferentemente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,5 mA/mm² en el electrodo de trabajo, es decir, el ánodo. Así, por ejemplo, si los electrodos comprenden pernos paralelos de
35 aproximadamente 1,5 mm de diámetro x 3-5 mm de longitud, la corriente preferida puede caer generalmente en el intervalo de 4 a 7 mA indicada como óptima en la Fig. 8. Con el fin de minimizar el efecto de la resistividad de la solución, los electrodos están espaciados preferentemente entre aproximadamente 1 mm y aproximadamente 4 mm, preferentemente entre aproximadamente 2 a aproximadamente 3 mm. Ventajosamente, el caudal de la solución de reacción entre los electrodos se mantiene a al menos aproximadamente 100 cm/seg, más generalmente entre
40 aproximadamente 30 y aproximadamente 300 cm/s para minimizar el ensuciamiento y la polarización y para mantener una solución representante alrededor de los electrodos.

Sujeto a las limitaciones de sensibilidad indicadas en la Figura. 8, a la variabilidad en la concentración de C_1 al final del lote y a la previsibilidad de las variaciones de C_1 , el procedimiento actual de selección puede ser ajustado para
45 identificar esencialmente cualquier punto final objetivo de una reacción discontinua. Por ejemplo, se puede establecer un sistema de detección electroquímico de corriente constante para identificar un punto final de 450 a 600 ppm PMIDA para las operaciones estándar o en el intervalo de 45 a 60 ppm cuando se desea un producto con un contenido excepcionalmente bajo de PMIDA. Cuando el procedimiento comprende el reciclado del PMIDA de la zona de recuperación del producto glifosato al sistema de reacción, el punto final objetivo puede ser aumentado por un incremento correspondiente en la medida del reciclado. Por ejemplo, en un procedimiento continuo del tipo ilustrado
50 en las Figs. 1 y 2, el punto final objetivo puede ser generalmente de aproximadamente 500 a aproximadamente 2.500 ppm PMIDA para las operaciones estándar, o en el intervalo de aproximadamente 250 ppm de PMIDA en las condiciones en las que se desea un producto con un contenido de PMIDA excepcionalmente bajo.

En un procedimiento continuo, la corriente de selección puede establecerse en una corriente de muestra de la solución de reacción del producto o que sale del reactor final. Si la tensión necesaria para mantener los enfoques
55 actuales de corriente impuestos se aproxima o excede el potencial requerido para la oxidación electroquímica del glifosato, se ha alcanzado el objetivo de PMIDA; si no, todavía puede haber demasiado PMIDA sin reaccionar. Una determinación más específica del contenido real de PMIDA puede obtenerse mediante la exploración de la corriente y la observación de la tensión, restando el componente atribuible a los C_1 como el conseguido a tensiones por debajo del potencial umbral para la oxidación electroquímica de PMIDA y la estimación de PMIDA residual del
60 equivalente Faraday del incremento de corriente en exceso de la requerida para los C_1 .

Para minimizar los efectos de ensuciamiento y la polarización, la polaridad de los electrodos se invierte de forma

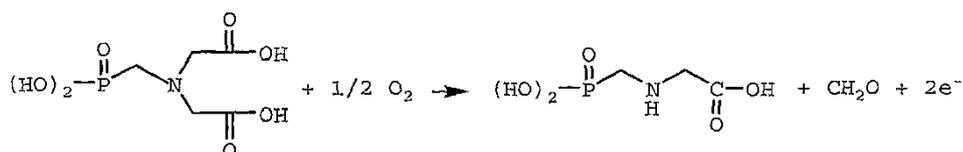
repetitiva, de manera que lo que había sido el electrodo de trabajo se convierte en el contraelectrodo y viceversa. La reversión se efectúa preferentemente a intervalos de no más de aproximadamente 10 minutos, más generalmente no más de aproximadamente un minuto, preferentemente no más de aproximadamente 30 segundos, los más generalmente entre aproximadamente un segundo y aproximadamente 20 segundos, preferentemente entre aproximadamente 5 segundos y aproximadamente 15 segundos. Se proporciona una fuente de energía bipolar para este propósito. La Fig. 17 ilustra la gráfica típica de tensión frente al tiempo que se registra utilizando un procedimiento de detección de la oxidación electroquímica de la corriente de selección con inversión de la polaridad en intervalos de 2,7 segundos. La traza discontinua se registra de forma temprana en el lote y muestra que no se requiere un aumento en la tensión para mantener una densidad de corriente de selección, lo que indica que toda la corriente es utilizada por la oxidación de los C₁ y PMIDA, sin la participación de glifosato. La traza continua se registra más tarde en el procedimiento por lotes y muestra que cada uno de los pulsos de corriente alterna requiere una rampa de tensión, lo que refleja el requisito de la oxidación de glifosato con el fin de llevar a cabo la densidad de corriente de selección total.

La Fig. 18, que se ha explicado anteriormente con respecto al flujo de oxígeno y los perfiles de oxígeno disuelto, también comprende una traza de la respuesta de tensión observada en la práctica de un procedimiento de detección del punto final de oxidación electroquímica de corriente de selección. Se puede ver que la tensión disminuye a medida que el medio de reacción acuoso se lleva a la temperatura de reacción, pasa a través de un canal temprano en el lote y después se eleva a lo largo de una modesta pendiente hasta poco antes de que se acerque el punto final. En los últimos minutos del ciclo de reacción, la respuesta de tensión sube relativamente abruptamente (generalmente, aunque no necesariamente de forma exponencial) hasta un nivel que indica la conversión suficiente para que termine el flujo de oxígeno. Cuando termina el suministro de oxígeno, el contenido de oxígeno disuelto cae precipitadamente a esencialmente cero, y la tensión aumenta casi instantáneamente al nivel en el que se puede producir la oxidación electroquímica del PMIDA en ausencia de oxígeno disuelto. Como se discutió en otra parte en el presente documento, la oxidación puramente electroquímica, sin ayuda de oxígeno disuelto, por lo general requiere un potencial de más de 3 voltios, más generalmente más de 3,5 voltios.

De acuerdo con un procedimiento alternativo para la detección electroquímica o el control de la conversión de PMIDA, se puede aplicar un voltaje de selección que es suficiente para efectuar la oxidación electroquímica de PMIDA, pero no el glifosato, y la medición hecha de la respuesta de corriente a la tensión aplicada. El resultado puede ser ajustado para los C₁, los cuales también se oxidan a una tensión eficaz para la oxidación de PMIDA. El contenido de C₁ con una elevada conversión de PMIDA puede estimarse sobre la base de los datos analíticos históricos a largo plazo o a corto plazo, como se ha descrito anteriormente con respecto a los procedimientos de consumo de oxígeno y de generación de dióxido de carbono y la corriente equivalente estimada de acuerdo con la ley de Faraday. Después de restar un componente de la corriente equivalente a los C₁, el incremento real restante es sustancialmente proporcional al contenido de PMIDA residual del medio de reacción acuoso. La reducción del contenido de PMIDA residual hasta el valor objetivo está indicada por una disminución en la respuesta de la corriente en comparación con la obtenida a una concentración mayor de PMIDA.

De acuerdo con una alternativa de refinado, el procedimiento de tensión de selección permite determinar el contenido de C₁ de forma repetitiva y por lo tanto proporciona un valor cero para la determinación de PMIDA, mediante la aplicación de dos tensiones discretas en secuencia. La primera, una tensión relativamente baja, es eficaz para la oxidación electroquímica de formaldehído y ácido fórmico, pero no para la oxidación electroquímica de PMIDA. La segunda tensión, relativamente más alta, es suficiente para la oxidación electroquímica de PMIDA, pero no para la oxidación de glifosato. La respuesta de corriente a la primera tensión aplicada refleja solamente la oxidación solamente de los C₁, mientras que la respuesta de corriente a la segunda tensión aplicada refleja la oxidación tanto de los C₁ como del PMIDA. El contenido de PMIDA se indica por la diferencia entre las dos respuestas de corriente.

Las diversas especies dentro de la mezcla de reacción de oxidación, entre ellas el formaldehído, el ácido fórmico, el PMIDA y el glifosato están sujetas a la oxidación totalmente electrolítica en medios acuosos a tensiones que son relativamente altas. Por ejemplo, se sabe que el glifosato puede ser producido por la oxidación electrolítica de PMIDA a potenciales en el intervalo de 3,3 voltios o más. Sin embargo, en los procedimientos de la invención, las conversiones de PMIDA generalmente se estiman en un medio de reacción a través del cual se está burbujeando constantemente oxígeno molecular. Por lo tanto, el medio tiene un contenido de oxígeno disuelto y, por lo tanto, un potencial de oxidación, que son fracciones sustanciales de los valores prevalentes a la saturación de oxígeno. En presencia de un suministro adecuado de oxígeno molecular, las diversas reacciones electrolíticas proceden a través de la reducción del oxígeno molecular a las tensiones netas que son sustancialmente inferiores a las requeridas para la oxidación electrolítica solo.



Por ejemplo, la oxidación de PMIDA a glifosato procede normalmente a una tensión de aproximadamente 0,7 o mayor con respecto a un electrodo de Ag/AgCl. En comparación, la oxidación del formaldehído y el ácido fórmico a dióxido de carbono y agua se produce a una tensión en el intervalo de aproximadamente 0,4 con respecto a un electrodo de Ag/AgCl, mientras que la oxidación de PMIDA en glifosato requiere una tensión en el intervalo de 1,2 a 1,3.

En el funcionamiento del procedimiento de voltaje de selección, se aplican pulsos alternativamente y repetitivamente a diferentes tensiones. Una tensión, una tensión relativamente más baja, es suficiente para la oxidación de los compuestos C_1 pero no del PMIDA. Otra tensión, una tensión relativamente alta, es suficiente para la oxidación tanto de los C_1 como del PMIDA. Las respuestas de corriente o de densidad de corriente y la diferencia entre este tipo de respuestas se determinan para cada combinación sucesiva de pares de pulsos de tensión baja y de tensión alta. La diferencia de corriente se registra continuamente. En una reacción por lotes, el punto final se refleja por una fuerte caída de la corriente obtenida con la tensión más alta y más particularmente por una fuerte caída en la diferencia entre la alta tensión y la baja tensión calculada por un ciclo de pulso a otro ciclo de pulso.

Los principios y el modo de funcionamiento del procedimiento de tensión de selección se muestran en la Fig. 9. A intervalos periódicos, se aplica una primera tensión V_1 que es suficiente para la oxidación electroquímica de los compuestos subproducto C_1 , es decir, el formaldehído y el ácido fórmico, pero no suficiente para la oxidación electroquímica del PMIDA o del glifosato. La corriente I_1 generada en respuesta a V_1 refleja solamente la concentración de los compuestos C_1 anteriormente mencionados (y posiblemente otros contaminantes de fondo menores) y no la concentración de PMIDA o de glifosato. En un punto diferente en el ciclo del procedimiento de la tensión de selección, se aplica una tensión V_2 más alta que es suficiente para oxidar los compuestos C_1 (y cualquier contaminante de fondo) y el PMIDA, pero que no es suficiente para oxidar el glifosato. La respuesta de corriente a V_2 es I_{1+2} . La diferencia entre las dos respuestas de corriente observada es I_2 , la corriente que es atribuible a la oxidación de PMIDA. A medida que la reacción progresa, I_1 puede aumentar continuamente, o puede aumentar hasta un máximo y luego permanecer estable o disminuir; pero un contenido de C_1 residual significativo permanece generalmente en la mezcla de reacción incluso cuando se alcanza el punto final del PMIDA, especialmente en el caso en el que el catalizador comprende solo carbono. Independientemente del perfil de I_1 a través de la reacción, I_2 disminuye progresivamente a medida que avanza la reacción hasta que se alcanza la concentración de PMIDA objetivo.

En la aplicación de los dos procedimientos de corriente de selección y tensión de selección, los electrodos pueden estar hechos de cualquier material conveniente que tenga un bajo potencial de oxidación y sea químicamente inerte en el sistema. En la práctica, estas consideraciones tienden a limitar las opciones. Se prefiere el platino por su inercia química y electroquímica. Un electrodo de Pt/Ir combina su carácter inerte con la resistencia mecánica. En varias realizaciones preferidas del procedimiento de tensión de selección, como se ilustra en la Fig. 19, un electrodo de referencia, por ejemplo, un pseudoelectrodo de Ag/AgCl se proporciona en la proximidad del electrodo de trabajo (ánodo) en el que la reacción de oxidación se lleva a cabo. Debido a que no hay flujos de corriente en el electrodo de referencia, que funciona de forma fiable para detectar la tensión existente en el electrodo de trabajo a fin de ayudar en el control de este último a una tensión objetivo, tal como V_1 , para la oxidación solamente de los compuestos C_1 para generar corriente I_1 o V_2 , para la oxidación de ambos compuestos C_1 y PMIDA sin oxidación de glifosato para generar la corriente I_{1+2} . Mediante la detección de la tensión en el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia proporciona la base para controlar ese valor de tensión a un nivel deseado. En ausencia del electrodo de referencia, el control del electrodo de trabajo a una tensión adecuada para la reacción de oxidación electroquímica deseada puede verse comprometido por la resistividad de la solución y otros factores del entorno en los cuales debe funcionar el circuito electrolítico.

Opcionalmente, el electrodo de referencia se puede usar simplemente para detectar la tensión en el electrodo de trabajo, sin formar parte de un circuito de control para el mantenimiento de ese voltaje a un nivel objetivo. En su lugar, como se discute más adelante, la tensión detectada puede ser utilizada como un término en una ecuación de regresión para calcular el contenido de PMIDA de este y otros parámetros medidos del sistema de reacción. La Fig. 19 ilustra un sistema de este tipo en el que se aplica una tensión desde una fuente de alimentación 701 a través de un electrodo de trabajo 703 y un contraelectrodo (electrodo auxiliar) 705 que se sumerge en la corriente de procedimiento y la corriente resultante se mide por medio de un amperímetro 707. A través de un potenciómetro 711, se detecta la tensión a través del electrodo de referencia 709 y el electrodo de trabajo 703.

En algunos casos, puede ser deseable que el electrodo de referencia se base en un par redox de potencial de oxidación conocidos, por ejemplo, Ag/AgCl.

Sin embargo, en algunas aplicaciones, especialmente cuando el medio acuoso que fluye más allá del electrodo contiene un catalizador en partículas, un electrodo de Ag se puede erosionar o corroer rápidamente. En tales aplicaciones, puede ser preferible que el electrodo de referencia también esté formada de una aleación de Pt o Pt/Ir. En este último caso, el electrodo de referencia puede no tener un potencial conocido, pero ya que no fluye corriente en este electrodo, esto facilita los medios mediante los cuales se puede detectar y controlar la tensión del electrodo de trabajo.

Incluso cuando se utiliza un electrodo de referencia para ayudar en la medición de la tensión del electrodo de trabajo

a un valor eficaz para las reacciones electroquímicas deseadas, se han encontrado variables distintas a la respuesta del consumo de energía a la corriente de selección o tensión de selección que afectan a la precisión de los procedimientos electroquímicos para la conversión de PMIDA. Estos incluyen, por ejemplo, las tensiones absolutas (en contraste con la diferencia de voltaje), el potencial de reposo entre pulsos, es decir, el potencial de oxidación del medio y la temperatura. El potencial de reposo se puede determinar con un electrodo de ORP, como se discutió anteriormente. En el procedimiento de tensión de selección, el efecto de tales otras variables puede tenerse en cuenta usando un algoritmo que puede ser desarrollado para el propósito. Ventajosamente, la compensación por estos diferentes efectos puede tenerse en cuenta en línea mediante la transmisión de señales de corriente, diferencia de corriente, temperatura, tensión absoluta y potencial en reposo a un procesador que está programado con el algoritmo.

Aunque los procedimientos electroquímicos para la estimación de la concentración de PMIDA operan sobre principios conocidos, se ha encontrado que los factores de un entorno operativo no siempre son susceptibles de la evaluación por cálculo puramente científico, especialmente a la concentración relativamente baja de PMIDA. En lugar de ello, se ha encontrado que la estimación del contenido de PMIDA puede conseguirse por el desarrollo y la aplicación de un algoritmo empírico que se genera por análisis de regresión de los datos de funcionamiento extensos. Por lo tanto, una relación típica empírica es tal como se establece a continuación:

$$\begin{aligned} \text{PMIDA (ppm)} = & C_1 (P1OV) + C_2 (P1OC) + C_3 (P2OV) + C_4 (P2OC) \\ & + C_5 (RV) + C_6 (PT) + C_7 \end{aligned} \quad (\text{Ec. 1-1})$$

Dónde:

P1OV = tensión observada en el pulso 1
 P1OC = tensión observada en el pulso 1
 P2OV = tensión observada en el pulso 2
 P2OC = tensión observada en el pulso
 RV = tensión de reposo
 PT = temperatura del procedimiento
 C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ = coeficientes de la ecuación de regresión
 C₇ = Una constante

Los valores de los coeficientes pueden variar significativamente entre el modo de oxidación por lotes frente a continuo, medio acuoso filtrado frente a sin filtrar, tipo y antigüedad del catalizador y otras numerosas variables del procedimiento, el equipo y el sistema de control en la instalación de fabricación en la que se usa el procedimiento. Por otra parte, debido a que los coeficientes son empíricos tal como se determina por análisis de regresión, por lo general son sensibles a las ligeras variaciones en los parámetros del sistema y pueden cambiar en órdenes de magnitud. En tales casos, un cambio en el orden de magnitud en un coeficiente puede ser compensado por un cambio en el orden de magnitud en otros coeficientes de signo opuesto. Generalmente, también puede ser necesario aplicar un factor de compensación o de corrección al valor calculado por una ecuación de la naturaleza expuesta anteriormente. Se entenderá que, durante cualquier período de operación particular, el rango de los coeficientes antes mencionados y el factor de corrección pueden variar significativamente. En este sentido, una ecuación de regresión empírica para el contenido de PMIDA residual es generalmente válida en un intervalo de PMIDA de no más de aproximadamente dos órdenes de magnitud. Por ejemplo, pueden ser necesarios algoritmos separados para el cálculo en un rango de 200 a 2.000 ppm frente a un rango de 2.000 a 8.000 ppm. Se ha encontrado que un modelo logarítmico puede reconciliar los datos de estos rangos separados, aunque se proporciona una información de funcionamiento más precisa mediante la aplicación de ecuaciones lineales independientes para rangos de contenido de PMIDA.

Los electrodos para la estimación electroquímica de la conversión se colocan preferentemente en un lugar donde la temperatura es sustancialmente constante y, es o bien igual a o consistentemente un reflejo de la temperatura de la masa en la zona de reacción de oxidación catalítica. También puede ser ventajoso colocar los electrodos en un área de flujo relativamente alto con el fin de minimizar el ensuciamiento y la polarización de los electrodos. En el procedimiento de corriente de selección, también es preferible mantener el caudal y otras variables de medición lo más constante como sea posible, incluyendo el potencial de oxígeno de la solución, la conductividad de la solución y la disposición y dimensiones de los electrodos. Cuando la zona de reacción comprende un reactor de tanque agitado que tiene un intercambiador de calor externo para eliminar el calor exotérmico de la reacción, los electrodos están colocados de manera ventajosa en la línea de circulación inmediatamente aguas arriba del intercambiador de calor o en una corriente de deslizamiento paralela a la corriente principal de circulación, aunque también preferentemente justo aguas arriba del intercambiador de calor. Esta posición permite tanto una temperatura (temperatura de la masa del medio acuoso) como un flujo constante.

En ciertas aplicaciones, puede ser deseable invertir periódicamente la polaridad de un circuito de oxidación electroquímica de tensión de selección. Por ejemplo, en un procedimiento continuo que comprende CSTR en serie, el contenido de PMIDA residual puede estimarse ventajosamente para una corriente que sale de un CSTR que no sea el reactor final de la serie, por ejemplo, ya sea el penúltimo reactor o el tercer último reactor. En tal caso, el

contenido residual de PMIDA puede ser lo suficientemente alto como para causar la polarización por la acumulación de una alta concentración de glifosato en una capa límite a lo largo de la superficie del electrodo y/o el ensuciamiento del electrodo por depósito de glifosato sólido. La solubilidad del glifosato en el medio acuoso es limitada. Si el glifosato se acumula a una concentración lo suficientemente alta en la capa límite, puede precipitar en la superficie del electrodo. Esto puede manifestarse por la deriva en la respuesta a diferentes tensiones y corriente residual cuando el circuito está de otro modo en reposo. La inversión periódica de la polaridad ayuda a prevenir la polarización por concentración y el ensuciamiento. La frecuencia de inversión depende del entorno en el que se aplica el sistema de tensión de selección. Generalmente, la inversión puede efectuarse cada 15 segundos a varios minutos, más generalmente entre aproximadamente 15 segundos y aproximadamente dos minutos, aún más generalmente entre aproximadamente 20 segundos y aproximadamente un minuto.

El procedimiento de tensión de selección es algo más adaptable a las condiciones cambiantes, en parte debido a que se establece una base cero se establece mediante la medición tanto de la corriente atribuible a la oxidación de los C_1 solo como a la corriente atribuible a la oxidación tanto de los C_1 como del PMIDA y aún más debido a la disponibilidad de un algoritmo que compensa los cambios de temperatura, tensión absoluta y potencial de reposo.

La Fig. 10 ilustra esquemáticamente un sistema de control para implementar el procedimiento de tensión de selección para el seguimiento de la conversión de PMIDA. Un equipo controlador 201 está programado para imponer una tensión de selección entre el electrodo de trabajo E_1 y un contraelectrodo E_2 . En respuesta a una señal de tensión desde el electrodo de referencia E_3 y electrodo de trabajo E_1 , una señal de salida desde el ordenador ajusta la impedancia en el circuito electrónico 203 para mantener la tensión en el valor deseado V_1 o V_2 según el caso, dependiendo de qué ciclo se ejecuta el equipo. La corriente resultante (I_1 o I_{1+2}) es detectada por un sensor de corriente en el circuito 203 y una señal de corriente transmitida al ordenador 201. La tensión V_1 , que es suficiente solo para la oxidación del compuesto C_1 , se aplica alternativamente a una tensión V_2 , que es suficiente para la oxidación tanto de los compuestos C_1 como del PMIDA. Generalmente, cada tensión se aplica por un período de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 segundos, con un intervalo de descanso entre las aplicaciones de generalmente entre aproximadamente 10 y 20 segundos. La corriente I_1 o I_{1+2} resultante es detectada a través del electrodo de trabajo E_1 y el contraelectrodo E_2 y transmitida al procesador del ordenador 201. El ordenador está programado con un algoritmo mediante el cual la corriente I_2 se puede calcular a partir de las corrientes medidas I_1 o I_{1+2} y a partir de la cual el ordenador determina la concentración residual de PMIDA, con eficacia a partir de la diferencia entre I_1 o I_{1+2} , es decir, I_2 , pero preferentemente a partir de medidas que incluyen las tensiones y los potenciales de reposo aplicados, por ejemplo por la ecuación de regresión 1-1. Una señal de salida se transmite a un dispositivo de lectura que puede ser colocado en un panel de control y/o en o en las proximidades del reactor. Como se describe adicionalmente a continuación, la señal de salida desde el ordenador 201 puede ser utilizada en el control de retroalimentación de una variable independiente del procedimiento tal como, por ejemplo, la temperatura de reacción, la intensidad de la agitación, la velocidad y/o la presión de suministro de oxígeno o, en una reacción continua del sistema, la velocidad de introducción de la solución de alimentación de PMIDA al reactor y la tasa de extracción de la mezcla de reacción del producto de la misma.

Los procedimientos de oxidación electroquímica de corriente de selección y de tensión de selección también se pueden utilizar en combinación para estimar la conversión y/o determinar el punto final de la reacción de oxidación. Una alternativa que puede ser utilizada para este propósito y que se interpreta con respecto o bien a la tensión como función de la corriente o de la corriente como función de la tensión, es el procedimiento de exploración actual que se ha descrito anteriormente en el presente documento. Si la respuesta de corriente a la tensión y la respuesta de tensión a la corriente se recogen de forma dinámica mediante exploración o separadamente aplicando una corriente de selección y una tensión(es) discreta de selección, se puede generar un algoritmo por análisis de regresión utilizando la respuesta de la corriente a la tensión aplicada y la respuesta de tensión a densidad de corriente aplicada. El producto de cada una de estas respuestas y un coeficiente apropiado se incorpora como un término en una expresión polinómica para el contenido de PMIDA residual del medio de reacción. En general, la respuesta de tensión a la corriente de selección aparece como un término negativo en una expresión del PMIDA residual, mientras que la respuesta a la corriente para seleccionar la tensión es un término positivo. La precisión de la determinación se puede mejorar mediante la inclusión del potencial de reposo, que corresponde esencialmente al potencial de oxidación del medio acuoso y que se puede medir utilizando una sonda de potencial de oxidación/reducción. En general, el potencial de oxidación aparece como un término negativo en la ecuación de regresión. Los coeficientes son específicos de las condiciones de la reacción particular, la naturaleza, la carga, la edad y la actividad del catalizador y al menos potencialmente de las peculiaridades de la configuración del reactor en particular. Sin embargo, basándose en la descripción de la presente memoria, se pueden derivar fácilmente por los expertos en la técnica a partir de análisis de regresión estándar.

En la práctica del procedimiento de tensión de selección o en el barrido de la tensión, se pueden recopilar los datos mediante los cuales se puede proyectar el tiempo de reacción por lotes requerido o el tiempo de residencia en el reactor continuo necesario para obtener una conversión objetivo y/o un contenido de PMIDA residual en la forma descrita anteriormente en el caso de FTIR. Por ejemplo, se puede obtener una serie de respuestas de corriente en respuesta a una tensión de selección aplicada o una pluralidad de voltajes de selección discretos. Basándose en un orden de reacción conocido o determinado, estas respuestas se pueden usar para proyectar el tiempo de reacción por lotes o el tiempo de residencia de la reacción continua necesarios para alcanzar una conversión objetivo del PMIDA en glifosato u otro producto intermedio del glifosato y/o un punto final objetivo definido por la concentración

de PMIDA residual. La proyección puede hacerse en base a una relación conocida o determinada entre el contenido de PMIDA residual y la respuesta de corriente en una pluralidad de las series de tensiones aplicadas. Por lo menos dos o más de las determinaciones de corriente aplicadas se obtienen preferentemente en diferentes condiciones de reacción de orden no cero. Al igual que en el caso de las proyecciones basadas en FTIR, el consumo de oxígeno o la generación de CO₂, el orden de la reacción y la constante de velocidad puede determinarse a partir de datos históricos de HPLC, datos de FTIR y otros datos analíticos, o datos de funcionamiento obtenidos de las reacciones de oxidación de laboratorio y/o industriales. Cuando la proyección se realiza sobre la base de una reacción sustancialmente de primer orden, el punto final se puede proyectar basándose en un gráfico de línea recta del logaritmo de la concentración de PMIDA restante en función del tiempo.

5 Cuando los electrodos utilizados, ya sea en procedimiento de oxidación electroquímica de corriente de selección o tensión de selección se insertan en una línea de recirculación, por ejemplo, una corriente de desluzamiento de la mezcla de reacción que circula a través de un intercambiador de calor externo, los electrodos pueden estar convenientemente montados en una sonda que se inserta en tramo de tubería tal como el ilustrado en la Fig. 13. Un depósito de tubería con reborde 301 está provisto de un acoplamiento 303 a la entrada lateral con rosca interna que está adaptado para la inserción de la sonda. Como se ilustra en el dibujo, el tramo incluye un segundo acoplamiento 305 roscado internamente de manera que se pueden acomodar dos sondas en el mismo tramo. La sonda, como se ilustra en las Figs. 11 y 12 incluye un casquillo 307 que se recibe a rosca en el acoplamiento 303 o 305 y un cable 309 que lleva derivaciones para los electrodos. La sonda está sellada contra fugas de líquido del procedimiento por una junta tórica 313. El cable pasa a través y se sella dentro del casquillo. Como se muestra en la Fig. 12, la sonda comprende tres electrodos, es decir, el electrodo de trabajo E₁, el contraelectrodo E₂ y el electrodo de referencia E₃. La Fig. 16 es una vista del extremo de una sonda de dos electrodos. Por lo tanto, la sonda del electrodo puede ser adaptada para su uso en el procedimiento de corriente de selección o de tensión escalonada como se ha descrito anteriormente. Por lo general, el acoplamiento 305, el casquillo 307 y los electrodos E₁, E₂ y E₃ están colocados en posición normal a la dirección del flujo del medio de reacción acuoso a través de la bobina 301. Una cubierta anular 311, generalmente coaxial con el casquillo 307 y el acoplamiento 305, sirve para proporcionar al menos algún grado razonable de protección para los electrodos contra la erosión, lo que de otro modo puede resultar de la acción de la mezcla de reacción que fluye y especialmente del catalizador que normalmente está suspendido en el mismo. La cubierta puede estar ranurada en las posiciones alrededor de su circunferencia para permitir la circulación adecuada del líquido a granel a las superficies de los electrodos. La cubierta y otras superficies de contacto humedecidas de la sonda están fabricadas preferentemente de una aleación resistente a la corrosión tal como, por ejemplo, una aleación 825 o una aleación 276.

Al proporcionar dos sondas separadas, la disposición de la Fig. 13 permite la operación usando una variedad de diferentes combinaciones de electrodos y en particular la medición redundante contra la contingencia de que una sonda de electrodo pueda llegar a ensuciarse o polarizarse y dar una lectura falsa. Así, por ejemplo, mediante la disposición proporcionada en la Fig. 13 los procedimientos de detección electroquímicos pueden utilizar un circuito electroquímico que comprende una única sonda de electrodo doble del tipo ilustrado en las Figs. 11 y 12, o dos electrodos aislados individuales y puede proporcionar la medición redundante o dos electrodos dobles aislados.

Para la calibración y operación adecuadas de los procedimientos de oxidación electroquímica de corriente de selección y de tensión de selección, es deseable establecer si: (i) el medio acuoso sujeto al procedimiento tiene un potencial de oxidación suficiente para que transcurran las diversas reacciones en los rangos de tensión descritos anteriormente ; o en su lugar (ii) el potencial de oxidación es tan bajo que la detección puede proceder solo a potenciales relativamente altos que son necesarios únicamente para la oxidación electrolítica. Por lo general, también puede ser deseable mantener el potencial de oxidación del medio de analito en una condición o la otra, es decir, a un potencial de oxidación suficiente para que el PMIDA se oxide electroquímicamente en el intervalo de 0,7 a 1,0 voltios o a un potencial de oxidación insuficiente para que proceda la oxidación de PMIDA hasta que se imponga una tensión umbral significativamente más alta.

La medición de las tensiones de oxidación y de corriente puede estar además complicada por la presencia de catalizador en el medio de reacción acuoso que se somete al procedimiento de detección del punto final. Se ha observado que la presencia de catalizador tiende a promover corrientes más altas a una tensión dada y viceversa. Debido a que el catalizador tiene una capacidad de carga de oxígeno significativa, se cree que el efecto del catalizador puede ser transportar el oxígeno a los electrodos, ya sea por las colisiones entre el catalizador y los electrodos o por enriquecimiento del oxígeno de la solución en la proximidad de los electrodos. Con referencia a las Figs. 1 y 2, por ejemplo, las respuestas de tensión y corriente a una sonda electrodo colocada en uno o más de los reactores 101, 103 y 105, o en una línea de circulación para un intercambiador de calor externo asociado con dicho reactor(es), pueden diferir significativamente de la respuesta obtenida por la aplicación de corriente o de tensión a una muestra del medio acuoso de la que se ha eliminado el catalizador, tal como por filtración. Del mismo modo, las respuestas obtenidas de una sonda en un reactor línea de circulación del reactor pueden diferir significativamente de la respuesta que se observa después de la aplicación o de la corriente o de la tensión al medio de reacción acuoso aguas abajo del filtro 107. El procedimiento de tensión de selección se puede calibrar mediante ensayos periódicos de la mezcla de reacción y la comparación de la corriente a tensiones de selección discretas con el ensayo del PMIDA, formaldehído y ácido fórmico.

La Fig. 14 ilustra un esquema para el control de la conversión de PMIDA en un sistema de reacción del tipo ilustrado

en las Figs. 1 y 2, y más particularmente para el control de las condiciones de la reacción para alcanzar y mantener una concentración de PMIDA objetivo en el medio de reacción que sale del sistema de reacción. En el esquema de control de procedimiento de la Fig. 14, la conversión de PMIDA se establece y se mantiene mediante una combinación apropiada del tiempo de residencia en el reactor, la concentración de PMIDA, la temperatura de reacción, la intensidad de la agitación y el caudal de oxígeno. Se proporciona un sistema de instrumentación del control del procedimiento convencional, indicado colectivamente y esquemáticamente en 403, para la medición y control de la tasa de alimentación del PMIDA, la temperatura en los reactores y el cálculo de los puntos de ajuste del caudal de oxígeno a cada uno de los reactores 101, 103 y 105. Las señales de los sensores y controladores, incluyen pero no se limitan a los enumerados en el bloque 415, se transmiten a 403 para el ajuste de los puntos de ajuste de control de oxígeno en los diferentes reactores 413.

Un sistema de tensión de selección o de corriente de selección 405 proporciona una estimación bruta del contenido de PMIDA basado en la respuesta obtenida en una corriente de reacción o muestra apropiada. Por ejemplo, una sonda de detección electroquímica puede colocarse en el reactor 105, en una línea por la que circula el medio de reacción acuoso entre el reactor 105 y un intercambiador de calor asociado con el mismo externo o en el filtro que sale de la línea. Opcionalmente, las medidas pueden ser tomadas tanto en el reactor 105, o en su línea de circulación, como en la corriente de salida del filtro 107. La medición en el reactor 105 o en su línea de circulación proporciona un valor que puede utilizarse para el control con algo menos de retardo de respuesta que la que se incurre cuando la función de control responde al valor PMIDA obtenido en la corriente que sale del filtro 107. Si no es así, la colocación de una sonda en el filtrado es generalmente ventajosa porque mide el contenido de PMIDA en la ausencia sustancial de catalizador, y está, por lo tanto, menos sujeta a los factores asociados a la actividad del catalizador, concentración, etc. Sin embargo, la corriente que sale del filtro puede, en algunos casos, tener un contenido de oxígeno disuelto relativamente bajo. Se debe tener cuidado para determinar si el potencial de oxidación del filtrado es suficiente para la oxidación electroquímica en los rangos preferidos discutidos anteriormente. Opcionalmente, el filtrado puede ser aireado para asegurarse de que su potencial de oxidación es suficiente para la oxidación del PMIDA a una tensión en el rango de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,0. Opcionalmente, el filtrado puede ser sometido a propósito a la oxidación electroquímica en condiciones de escasez de oxígeno, en cuyo caso generalmente puede observarse la oxidación de C_1 en el intervalo entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2 voltios y la oxidación de PMIDA puede observarse en el intervalo entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 5 voltios.

Una estimación bruta de la concentración de PMIDA se calcula por el bloque de función 405 de acuerdo con un algoritmo tal como la ecuación 1-1 anterior. Un factor de corrección para la estimación de PMIDA en bruto se calcula en el bloque funcional 409 de acuerdo con un algoritmo de corrección empírico que compara el PMIDA bruto previo estimado a partir de 405 con los valores de laboratorio medidos a la concentración de PMIDA conocido. Un bloque de función 407 aplica el factor de corrección al cálculo de PMIDA en bruto para obtener una concentración de PMIDA corregida. Las señales que reflejan la concentración corregida de PMIDA se transmiten como una entrada al sistema de control del procedimiento 403, que está programado con un algoritmo para el cálculo de los puntos de ajuste del flujo de oxígeno 413 en base a las entradas de los caudales de O_2 411 a niveles calculados para producir la conversión deseada y el contenido PMIDA residual en la mezcla de reacción del producto acuoso que sale del reactor 105 y/o filtro 107 según lo especificado por las entradas manuales de 401.

En algunos casos, puede ser útil no solo compensar la oxidación de los C_1 en la estimación de contenido de PMIDA residual por oxidación electroquímica, sino también para obtener una estimación independiente de la concentración(es) residual(es) de los propios compuestos C_1 . Los principios aplicados como antes se pueden aplicar para obtener dicha indicación. En el procedimiento de tensión de selección, por ejemplo, se puede desarrollar un algoritmo separado por análisis de regresión comparando I_1 con los datos analíticos del formaldehído y del ácido fórmico y con otros parámetros del procedimiento tales como la temperatura, el potencial de reposo, etc.

Como se ha descrito con más detalle anteriormente con respecto a FTIR y posteriormente con respecto a la generación de calor, en un modo discontinuo la constante de velocidad y el orden de la reacción se puede estimar a partir de la tasa de disminución de la velocidad de reacción como una función del tiempo tal como se determina a partir de una pluralidad de análisis y/o respuestas de corriente y/u otros datos de funcionamiento obtenidos durante el curso de la reacción en la que se proyecta el punto final o de un lote anterior. Más particularmente, la constante de velocidad puede estimarse a partir de los datos de funcionamiento basados en la velocidad de generación de calor exotérmico, la tasa de consumo de oxígeno en la zona de reacción, la velocidad de generación de CO_2 en la zona de reacción, o combinaciones de los mismos.

Pueden hacerse determinaciones similares a partir de datos obtenidos a diferentes tiempos de residencia en un sistema de reacción continuo. Por ejemplo, cuando la reacción se realiza en una zona de reacción de retromezcla continua en condiciones de orden distinto de cero, se puede hacer una proyección basándose en el contenido PMIDA del medio de reacción que sale del penúltimo reactor. El orden de la reacción y la constante de velocidad cinética se pueden estimar basándose en los datos operativos o analíticos históricos obtenidos de reacciones de laboratorio y/o industriales, incluidas las operaciones precedentes recientes en la zona de reacción de retromezcla continua. Por ejemplo, la constante de velocidad cinética se puede estimar a partir del contenido de PMIDA de la solución de alimentación que entra en la zona de reacción de retromezcla y del contenido de PMIDA de la solución extraída de la zona de reacción de retromezcla como una función del tiempo de residencia en la misma.

De acuerdo con otra alternativa más, la conversión de PMIDA y/o punto final pueden ser estimados a partir de la generación de calor acumulado en la zona de reacción durante el curso de la reacción. Debido a que la reacción de oxidación es exotérmica, se proporcionan medios para la transferencia de calor de la reacción de la mezcla de reacción bajo control de la temperatura de realimentación. Por lo tanto, si un fluido de enfriamiento tal como una fuente de agua de refrigeración se hace pasar a través de un intercambiador de calor, por ejemplo, bobinas de refrigeración, una camisa de refrigeración o un intercambiador de calor externo de refrigeración, para controlar la temperatura de reacción, la extensión de la reacción puede estimarse a partir de la disipación de calor durante el ciclo de procedimiento por lotes, como se determina a partir de una media integrada del producto del caudal del fluido de enfriamiento y el aumento de la temperatura a través del intercambiador de calor durante el curso del lote. Así, el procedimiento comprende medir continuamente o repetidamente la generación de calor durante el curso de la reacción, preferentemente mediante la medición continua o repetida tanto del caudal del refrigerante como del aumento de temperatura a través del intercambiador de calor y calculando la generación de calor acumulado dentro de una zona de reacción por lotes en cualquier punto en un ciclo de reacción por lotes, o en una zona de reacción continua que comprende un reactor en particular o el total de todos los reactores en una serie de CSTR. Para estimar la conversión, el calor generado en la zona de reacción se compara con la masa de PMIDA cargada a la zona de reacción y el calor exotérmico de la reacción para la oxidación de PMIDA en glifosato. En un sistema de reacción continuo, tal comparación puede hacerse en un período de tiempo de selección, o de forma repetitiva durante períodos de tiempo de selección similares. Basándose en los datos analíticos históricos, el valor obtenido de este modo se puede ajustar para el calor generado en la oxidación de formaldehído a ácido fórmico, y ácido fórmico a CO₂. Por otra parte, una estimación del contenido de C₁ residual se puede basar, por ejemplo, en los datos de FTIR o de oxidación electroquímica. Si se usan las concentraciones de C₁ residuales según lo determinado por oxidación electroquímica, se puede calcular el equilibrio de materiales para determinar las cantidades de formaldehído y ácido fórmico consumida por oxidación frente a pérdida por ventilación. Un equilibrio de calor de C₁ basado en el equilibrio de materiales proporciona un componente de calor de oxidación de C₁ mediante el cual el grupo de la generación de calor bruto observada se puede ajustar para determinar la cantidad de calor asociado con la oxidación de PMIDA. Para este propósito, la carga de PMIDA puede ser o bien la carga inicial en una zona de reacción por lotes o la cantidad cargada en una zona de reacción continua durante el período durante el cual se mide la generación de calor acumulado. Al estimar la conversión de la generación de calor acumulado, la precisión de la estimación se ve reforzada por una medición cuidadosa y precisa de la carga de PMIDA a un reactor por lotes, o de la tasa instantánea promedio integrada a la que el PMIDA se carga en un sistema de reacción continuo.

La práctica del procedimiento de equilibrio de calor acumulado para la estimación de la conversión de PMIDA se ilustra en la Fig. 15. Como se ilustra esquemáticamente, el sistema de reacción comprende un único reactor de oxidación por lotes 501 y un único intercambiador de calor externo 503 a través del cual se hace circular la mezcla de reacción durante el curso de la reacción. Un fluido refrigerante se hace pasar a través del intercambiador 503 a una velocidad que está regulada por una válvula de control 505 y por un controlador de temperatura 507 en respuesta a un sensor de temperatura de la mezcla de reacción 509 para mantener una temperatura constante de la mezcla de reacción. Los sensores de temperatura 511 y 513 miden continuamente la temperatura del fluido de refrigeración que entra (T_{c,o}) y sale (T_{c,f}) del intercambiador de calor 503. Por medio de un orificio o medidor de flujo magnético 515, también se mide continuamente el caudal (F) de refrigerante a través del intercambiador de calor. Sujeto al ajuste por el calor generado en la oxidación de formaldehído a ácido fórmico y de ácido fórmico a dióxido de carbono, la estimación de la conversión de PMIDA a partir de la generación de calor acumulado o diferencial se puede ilustrar como sigue:

En la determinación del calor exotérmico generado durante un lote o reacción de oxidación continua, los siguientes términos pueden ser definidos para su uso en la cuantificación del calor rechazado al intercambiador de calor externo 503, como se muestra en la Fig. 15, suponiendo un reactor bien mezclado y aproximadamente el estado de equilibrio a través del intercambiador de calor:

Q = tasa de eliminación de calor a través del intercambiador de calor, - estado de equilibrio a través del intercambiador de calor J/seg

F(t) = flujo de agua de refrigeración, varía con el tiempo
[=] Kg/seg

T_{c,o} = temperatura del agua de refrigeración a la entrada
[=] °C

T_{c,f}(t) = temperatura del agua de refrigeración a la salida, varía con el tiempo
[=] °C

C_c = Capacidad calorífica del agua de refrigeración

$$[=] \frac{J}{kg \text{ } ^\circ C}$$

Suponiendo que el estado de equilibrio a través del intercambiador de calor:

$$\dot{Q} = F(t) C_c (T_{c,f}(t) - T_{c,0}) \quad (5-1)$$

R = velocidad de reacción [=] kg/seg

T(t) = temperatura del reactor [=] °C

M = masa total de reacción [=] kg, suponiendo que permanece sustancialmente constante

5 M₀ = Masa inicial de PMIDA [=] kg

M_f = PMIDA final (es decir, residual) [=] kg

C_p = Capacidad calorífica de la masa bruta [=] J/kg °C

T_R = Temperatura de referencia [=] °C

ΔH_R = Calor de reacción [=] J/kg, negativo para reacciones exotérmicas

$$\frac{d(C_p M (T - T_R))}{dt} = - (R \Delta H_R) - \dot{Q} \quad (5-2)$$

10

Q_E = Calor acumulado eliminado del sistema [=] J

$$Q_E = \int \dot{Q} dt \quad (5-3)$$

Integración de la ecuación 5-2 desde algún tiempo inicial en un lote (por ejemplo, en t = 0, cuando la temperatura del reactor es T₀) hasta un tiempo final (por ejemplo, t = f, cuando la temperatura del reactor es T_f) :

$$15 \quad C_p M (T_f - T_0) = -\Delta H_R (M_0 - M_f) - Q_E \quad (5-4)$$

o

$$Q_E = -\Delta H_R (M_0 - M_f) - C_p M (T_f - T_0) \quad (5-5)$$

$$M_f = M_0 + \frac{\int F(t) C_c (T_{c,f} - T_{c,0}) dt}{\Delta H_R} + C_p M (T_f - T_0) \quad (5-6)$$

20 Además, como se describe anteriormente con respecto al consumo de oxígeno acumulado y la generación de dióxido de carbono, la precisión con la que se utiliza la generación de calor exotérmico acumulada para estimar la conversión y/o el contenido de PMIDA residual puede ser mejorada mediante la combinación de la medición de la generación de calor con otros procedimientos para determinar la conversión. Por ejemplo, un contenido de PMIDA en el punto base se puede determinar analíticamente a partir de una muestra tomada en una conversión relativamente alta y la generación de calor medida desde el momento (o ubicación dentro de un sistema de reactor de oxidación continua) en el que se toma la muestra del punto base. Como en el caso de la determinación de la conversión y/o punto final del consumo de oxígeno o generación de CO₂, el error en la medición de la liberación de calor acumulado o surgido de la generación de calor diferente a la oxidación del PMIDA o del PMIDA y subproductos C₁, es una fracción solamente de la generación de calor incremental durante la etapa final de la conversión después del punto de base en lugar de una fracción del total de calor exotérmico generado en la conversión de todo el PMIDA cargado en el reactor.

30

Este procedimiento combinado disfruta de las mismas ventajas que el procedimiento analítico y de consumo de oxígeno combinado, o que el procedimiento analítico y de generación de CO₂ combinado como se describe anteriormente. Por lo tanto, se rige por el análisis químico hasta el punto de base de alta conversión en el que dicho análisis es el más fiable, a continuación, cambia al punto de base para la generación de calor acumulada durante la etapa final de la reacción, durante la cual el último procedimiento proporciona generalmente una precisión superior a la del análisis químico.

35

En este procedimiento combinado, la compensación para la formación y el consumo de formaldehído y ácido fórmico se puede lograr de la misma manera que en general se ha descrito anteriormente con respecto al procedimiento de consumo de oxígeno y elaborado a continuación con respecto al procedimiento de generación de calor.

40

La aplicación de la generación de calor acumulado después del punto de base se puede ilustrar matemáticamente como sigue:

donde:

$\overline{CO_{2gen}}$ = generación de CO_2 acumulada desde t_0 hasta t

Gly = N-(fosfonometil)glicina

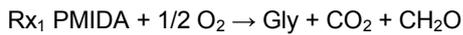
FM = formaldehído (CH_2O) en el tiempo t posterior al punto de base

FA = ácido fórmico en el tiempo t posterior al punto de base

5 FM₀ = formaldehído en el punto de base como se mide analíticamente

FA₀ = ácido fórmico en el punto de base, medido analíticamente

t_0 = tiempo en el análisis del punto de base (por ejemplo, mediante FTIR)



10 Rx₃ FA + 1/2 O₂ → CO₂ + H₂O

Para este sistema de reacción (en base molar total):

$$\overline{CO_{2gen}} = 2 (PMIDA_0 - PMIDA) - (FM + FA) + (FM_0 + FA_0)$$

$$PMIDA = \frac{1}{Q_E} \left[\frac{\overline{CO_{2gen}} + FM + FA - FM_0 - FA_0}{2} \right] + PMIDA_0$$

$$Q_E = \int_{t_0}^t \dot{Q} dt = \int_{t_0}^t F(t) C_c (T_{c,f}(t) - T_{c,o}) dt$$

15

La ecuación (5-2) (modificada) en la que R_i es la velocidad de reacción para las reacciones de Rx₁, Rx₂ y Rx₃ anteriores y $Q_{pérdida}$ es la pérdida de calor del sistema de reactor:

$$\frac{dC_{pM}(T-T_R)}{dt} = - \sum_{i=1}^3 R_i \Delta H_{Rxi} - \dot{Q} - \dot{Q}_{pérdida}$$

20 Para cualquier tiempo inicial t_0 (pero no limitado a t_0 literal = 0) el calor total eliminado a través de un intercambiador de calor a través del tiempo t

$$Q_E = \int_{t_0}^t \dot{Q} dt = \int_{t_0}^t F(t) C_c (T_{c,f}(t) - T_{c,o}) dt$$

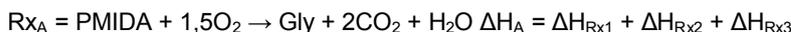
Al integrar la ecuación 5-2 (modificada):

$$\int_{t_0}^t \frac{dC_{pM}(T-T_R)}{dt} dt = - \int_{t_0}^t (\sum R_i \Delta H_{Rxi}) dt - \int_{t_0}^t \dot{Q} dt - \int_{t_0}^t \dot{Q}_{pérdida} dt$$

25 A una alta conversión, el lado izquierdo de esta ecuación se puede suponer aproximadamente cero, porque en este punto de la reacción, la temperatura del reactor está generalmente bien controlada y es aproximadamente constante. Además, en el último término en el lado derecho de la ecuación, $Q_{pérdida}$ se puede suponer aproximadamente una constante para un sistema de reactor dado.

$$Q_E + Q_{pérdida}(t-t_0) = - \int_{t_0}^t (\sum R_i \Delta H_{Rxi}) dt$$

Para el sistema de reacción dado (simplificado con tres reacciones) las reacciones se pueden reescribir:



5 donde:

ΔH_{Rx1} = calor de la reacción exotérmica de Rx_1

ΔH_{Rx2} = calor de la reacción exotérmica de Rx_2

ΔH_{Rx3} = calor de la reacción exotérmica de Rx_3

La extensión de cada una de los tres reacciones se puede determinar mediante la medición de:

10 ΔFM y ΔFA

$$\begin{aligned} \text{Calor}_C &= (FM - FM_0) \Delta H_C = (FM - FM_0) \Delta H_{Rx1} \\ \text{Calor}_B &= (FA - FA_0) \Delta H_B = (FA - FA_0) (\Delta H_{Rx1} + \Delta H_{Rx2}) \\ \text{Calor}_A &= \left[(PMIDA_0 - PMIDA) - (FM - FM_0) - (FA - FA_0) \right] (\Delta H_{Rx1} + \Delta H_{Rx2} + \Delta H_{Rx3}) \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} 15 \quad Q_E + Q_{\text{pérdida}} (t - t_0) &= -(\text{Calor}_A + \text{Calor}_B + \text{Calor}_C) \\ Q_E + Q_{\text{pérdida}} (t - t_0) &= \end{aligned}$$

$$(PMIDA - PMIDA_0) (\Delta H_{Rx1} + \Delta H_{Rx2} + \Delta H_{Rx3}) - (FM_0 - FM) (\Delta H_{Rx2} + \Delta H_{Rx3}) - (FA_0 - FA) (\Delta H_{Rx3})$$

20 Sobre la base de la relación expuesta anteriormente, el PMIDA residual presente en un momento dado posterior al punto de base se puede determinar y convertir en una concentración. Del mismo modo, los expertos en la técnica entenderán que los mismos principios se pueden aplicar para estimar la conversión y/o el contenido residual de PMIDA en cualquier localización dada en un sistema de reactor de oxidación continua aguas abajo de la ubicación desde la que se toma la muestra del punto de base.

Un tercer enfoque utiliza la cinética de la reacción y por lo tanto evita la doble medición (es decir, FTIR + liberación de calor o FTIR + CO_2 acumulado) y así se puede usar solamente FTIR o HPLC.

$$25 \quad \frac{dPMIDA}{dt} = -k_{Rx1} [PMIDA] \quad (10-1)$$

$$\frac{dFM}{dt} = k_{Rx1} [PMIDA] - k_{Rx2} [FM] = -\frac{dPMIDA}{dt} - k_{Rx2} [FM] \quad (10-2)$$

$$\frac{dFA}{dt} = k_{Rx2} [FM] - k_{Rx3} [FA] \quad (10-3)$$

donde:

- 30 k_{Rx1} = constante de velocidad para la conversión de PMIDA en glifosato por Rx_1
 k_{Rx2} = constante de velocidad para la conversión de CH_2O en ácido fórmico por Rx_2
 k_{Rx3} = constante de velocidad para la conversión de ácido fórmico en CO_2 por Rx_3

35 Como los expertos en la técnica entenderán, las constantes de velocidad según se han obtenido anteriormente constituyen en realidad un compuesto de la constante de velocidad real y algunas otras variables, incluyendo los coeficientes de transferencia de masa y el contenido de oxígeno disuelto del medio acuoso.

Después de medir analíticamente la concentración de PMIDA de la solución de reacción de oxidación, por ejemplo, mediante FTIR, a una conversión relativamente alta en el régimen de orden distinto de cero, por ejemplo, 90 % a 95 %, el valor FTIR se utiliza para calcular k_{Rx1} por la ecuación 10-1. A partir del valor establecido de k_{Rx1} y del equilibrio de materiales de formaldehído basado en otros datos analíticos para el formaldehído, el valor de k_{Rx2} puede ser determinado a partir de la ecuación 10-2 y a partir del valor establecido de k_{Rx3} y el equilibrio de materiales para el ácido fórmico basado en más datos analíticos para el ácido fórmico, el valor de k_{Rx3} puede ser determinado a partir de la ecuación 10-3. Los valores de k_{Rx1} , k_{Rx2} y k_{Rx3} pueden entonces utilizarse para calcular una nueva concentración de PMIDA. Este cálculo iterativo continúa a la vez que se puede medir de forma fiable la concentración de PMIDA mediante FTIR. Una vez que la concentración de PMIDA ya no se puede medir de forma fiable mediante FTIR, se puede utilizar la relación de k_{Rx2}/k_{Rx3} basada en los cálculos anteriores para calcular k_{Rx1} [PMIDA] mediante el control de la concentración de formaldehído. La relación de k_{Rx2}/k_{Rx3} puede ser modificada en los cálculos posteriores basados en la experiencia operativa y los datos históricos, por ejemplo, basándose en los lotes anteriores, para perfeccionar este enfoque. Este cálculo iterativo puede practicarse alternativamente utilizando la concentración de PMIDA medida por HPLC.

Dado que la oxidación de PMIDA puede aproximarse como de primer orden, el contenido de PMIDA residual también puede deducirse de la tasa residual de la reacción, como se indica por la tasa residual instantánea de generación de calor, al final del lote, a la salida de un reactor de lecho fijo, o en las condiciones de terminales que prevalecen en el último de una serie de CSTR. En este sentido, las inferencias basadas en la tasa de la disminución progresiva de la reacción durante la reacción que no es de orden cero se extraen sustancialmente como se ha descrito anteriormente para la estimación de la conversión y/o el punto final de consumo de oxígeno o generación de CO_2 . Esencialmente, la concentración de PMIDA residual es determinable a partir de la tasa instantánea de generación de calor en relación con la masa del medio de reacción acuoso contenida en o que fluye a través de la zona de reacción. Este procedimiento se puede calibrar de la manera descrita anteriormente con respecto al procedimiento de consumo de oxígeno, es decir, por estimación de la constante de velocidad cinética o una función de la misma a partir de datos históricos a corto plazo o largo plazo. Por otra parte, la estimación de la constante de velocidad puede ser actualizada además de la manera descrita anteriormente, es decir, a partir de la primera derivada de la tasa de generación de calor durante el régimen de reacción que no es de orden cero, es decir, la segunda derivada de la generación de calor acumulado. Los datos para la actualización de dicha estimación se pueden generar mediante la medición de la tasa de generación de calor instantánea como una función del tiempo en condiciones de reacción que no sean de orden cero, es decir, en diferentes puntos en el tiempo hacia el final de un ciclo de reacción por lotes, o a diferentes tiempos de residencia en las condiciones terminales que prevalecen en la etapa final de un sistema de reacción continuo. A medida que envejece el catalizador y disminuye su actividad, el efecto sobre las constantes de velocidad de primer orden puede ser recalibrado periódicamente mediante el muestreo de la etapa final de un sistema de reacción continuo o de un reactor por lotes cerca del final del ciclo de reacción.

En condiciones de reacción que son aproximadamente de primer orden, la velocidad de reacción es aproximadamente proporcional al producto del contenido residual de PMIDA y la concentración de oxígeno disuelto. Cuando el oxígeno disuelto se mantiene en un nivel estable razonable, la reacción puede ser proporcional a la concentración de PMIDA residual. Así pues, cuando se conoce el valor de la constante de velocidad cinética, por ejemplo, a partir de una serie de muestras tomadas a intervalos discretos de tiempo durante el período de reacción que no es de orden cero de un lote reciente, una serie reciente de lotes o durante una serie discreta de operaciones a diferentes velocidades de flujo en un sistema de reacción continuo, el PMIDA residual también puede estimarse a partir de la tasa de generación de calor instantánea que está asociada con la oxidación de PMIDA:

Continua (estado estacionario) o por lotes siendo $\frac{dT}{dt} \approx 0$ Suponiendo:

$$R = k \cdot m(t)$$

$m(t)$ = masa del sistema de PMIDA

Sustituir en la ecuación 5-2 (C_p , M , constante T_0)

$$C_p M \frac{dT}{dt} = -\Delta H_R k m(t) - \dot{Q}$$

Suponiendo $\frac{dT}{dt} \approx 0$ al final de la reacción:

$$\dot{Q} = -\Delta H_R k \cdot m \quad (6-1)$$

$$m = \frac{\dot{Q}}{-\Delta H_R \cdot k} \quad (6-2)$$

5 El valor de k es dependiente de la actividad del catalizador y, por tanto, tiende a disminuir con el tiempo. Sin embargo, el valor de k puede ser actualizado constantemente midiendo tanto la velocidad de generación de calor como la velocidad a la que la tasa de generación de calor disminuye durante el período de reacción que no es de orden cero de un sistema de reacción por lotes. Se puede proporcionar información similar funcionando en diferentes momentos residuales en la zona de orden distinto de cero dentro de un sistema de reacción continuo, por ejemplo, el último de una serie de CSTR, o en la zona cerca de la salida de un reactor de flujo de pistón:

$$R = k \cdot m$$

10 por lotes cuando

$$\frac{dT}{dt} \sim 0 \quad \frac{dm}{dt} = -km = + \frac{\dot{Q}}{\Delta H_R} \quad (6-3)$$

$$\frac{d^2m}{dt^2} = -k \frac{dm}{dt} = \frac{d \dot{Q}/dt}{\Delta H_R} \quad (6-4)$$

$$\frac{-k\dot{Q}}{\Delta H_R} = + \frac{d\dot{Q}/dt}{\Delta H_R}$$

15

$$k = \left(- \frac{d\dot{Q}}{dt} \right) \frac{1}{\dot{Q}} \quad (6-5)$$

Una estimación actualizada de la constante de velocidad cinética, tal como se obtiene, por ejemplo, a partir de un lote de reacción de oxidación de PMIDA dado, se puede utilizar en la estimación residual de PMIDA en un lote posterior con la misma masa de catalizador en las mismas condiciones de reacción. En una serie de zonas de reacción continua, la constante de velocidad actualizada, como base de un muestreo o inferida de la velocidad de disminución en la velocidad de generación de calor a través de la zona de reacción final durante un período determinado de funcionamiento, se puede utilizar en la estimación de las conversiones y control de los tiempos de residencia y caudales de oxígeno durante otras operaciones, tales como: (i) la conversión de PMIDA en glifosato en el mismo reactor en un punto diferente en tiempo real; (ii) la conversión de PMIDA en glifosato en el mismo reactor en un tiempo de residencia diferente; (iii) la conversión de PMIDA en glifosato en una zona de reacción de retromezcla final diferente y sus combinaciones. Hay que tener en cuenta que los principios matemáticos para la estimación de la conversión y constante de velocidad, tal como se describe anteriormente con respecto a la generación de calor, son igualmente aplicables a otros procedimientos para la determinación de la conversión, incluyendo el consumo de oxígeno, generación de CO₂ y diversos procedimientos de análisis.

30 Los datos de generación de calor se pueden utilizar para proyectar la conversión o punto final de la reacción de la manera descrita anteriormente con respecto a FTIR, pero más particularmente como se describe en conexión con el procedimiento de consumo de oxígeno. Aunque el FTIR proporciona una medida directa del contenido de PMIDA, los procedimientos de consumo de oxígeno, generación de dióxido de carbono y generación de calor dan todos datos de rendimiento que son una función del contenido de PMIDA, pero la naturaleza de la función debe ser establecida por separado. La descripción anterior en relación con el consumo de oxígeno está relacionada con este elemento del procedimiento. Además, en relación con la estimación o proyección de la conversión y el punto final mediante la generación de calor, los datos operacionales pueden también ser utilizados para estimar el orden de reacción y/o la constante de velocidad cinética, de nuevo esencialmente de la manera descrita anteriormente con respecto a FTIR, modificado según la descripción expuesta anteriormente para el procedimiento de consumo de oxígeno.

45 Para compensar la oxidación de los compuestos C₁ en el procedimiento de generación de calor diferencial, las concentraciones de formaldehído y ácido fórmico residual en condiciones terminales también se pueden medir directamente o estimar a partir de datos históricos, como se describe anteriormente con respecto a la estimación de la conversión de PMIDA a partir del consumo de oxígeno y/o generación de CO₂. Opcionalmente, como se señaló anteriormente, la generación de calor acumulado medida se puede ajustar para el efecto de la oxidación de C₁

mediante la estimación del contenido de C_1 residual a partir de los datos de oxidación electroquímica para los compuestos C_1 . Por otra parte, a partir de datos de funcionamiento históricos, las constantes de velocidad cinética para la oxidación del formaldehído y ácido fórmico puede ser una función conocida o cognoscible de la constante de velocidad cinética para la oxidación de PMIDA, ya que cada una de estas varía con el cambio de la actividad del catalizador y el potencial de oxidación/reducción del medio acuoso.

Asimismo, como en el caso de consumo de oxígeno y/o generación de CO_2 , las conversiones estimadas a partir de la generación de calor acumulado en un sistema de reacción continuo se pueden ajustar por cualquier diferencia en la tasa molar a la que se introduce el PMIDA en el sistema de reacción frente a la tasa molar a la que la suma de glifosato y PMIDA sin reaccionar se elimina de la misma.

Preferentemente, la estimación de la conversión por la generación de calor se ajusta aún más para diversas pérdidas de calor del sistema, incluidas las pérdidas de calor por conducción hacia el entorno, la pérdida de calor sensible al gas de ventilación (O_2 , CO_2 y cualquier otro gas inerte) y la pérdida de calor por evaporación reflejada por el vapor de agua, el contenido de formaldehído y ácido fórmico del gas de ventilación. Para refinar aún más la estimación obtenida a partir de los datos de generación de calor acumulado o diferencial, la estimación de la suma de los efectos de la pérdida de calor al entorno y la pérdida de calor en dicho gas de ventilación a partir de un lote de reacción dado en una zona de reacción particular, se ajusta por comparación de los datos de conversión real para un determinado período de operación dado con una estimación de la conversión que se había calculado para un lote anterior tal como se produce en dicha zona de reacción particular. Del mismo modo, la estimación de tales pérdidas de un reactor continuo para un período particular de operación se puede ajustar mediante la comparación con los datos reales de conversión para el mismo período de funcionamiento en un momento anterior.

La estimación de la conversión a partir de los datos de generación de calor puede ser usada en combinación con uno o ambos de los procedimientos de consumo de oxígeno y generación de dióxido de carbono descritos anteriormente. Como se ha indicado, también se puede utilizar junto con los datos de la oxidación electroquímica, ya sea para la estimación solo de los compuestos C_1 como también para una estimación de corroboración de PMIDA. Como se indicó anteriormente, los diversos procedimientos de la invención se pueden usar en varias combinaciones para maximizar la información obtenida y mejorar los sistemas de control de procedimientos. Tales combinaciones pueden ser particularmente útiles cuando se utiliza un procedimiento para controlar la conversión de PMIDA y se utiliza otro procedimiento para evaluar la cinética de la reacción o compensar el contenido de C_1 . Todas las combinaciones son permutaciones de estos procedimientos que se contemplan, ya que, como se describió anteriormente, todos ellos tienen la capacidad de proporcionar datos útiles sobre la conversión de PMIDA, las constantes de velocidad cinética y el orden de reacción. Y todo ello puede ser utilizado para detectar o para proyectar el punto final de la reacción o el tiempo de residencia adecuado para lograr una conversión deseada.

Múltiples combinaciones de estos procedimientos pueden ser adecuados para la compensación de C_1 . Por ejemplo, FTIR o HPLC pueden proporcionar una determinación del contenido de formaldehído y ácido fórmico suficiente para ajustar una estimación del contenido de PMIDA basado en el consumo de oxígeno, generación de calor, oxidación electroquímica o generación de dióxido de carbono. El valor de la FTIR en línea para este fin puede ser reforzado si el instrumento está ajustado específicamente para seguir las concentraciones de ácido fórmico y formaldehído. Por otra parte, también se puede utilizar un análisis I.R. no dispersivo para controlar los C_1 . Adicionalmente u opcionalmente, una comparación estequiométrica del consumo de oxígeno acumulado con una generación de CO_2 acumulado puede proporcionar una base para la estimación de la fracción de formaldehído y ácido fórmico que se producen en la oxidación de PMIDA pero que no se oxida a CO_2 . Para este propósito, puede ser útil controlar la diferencia en el consumo de oxígeno instantáneo y la generación de CO_2 e integrar esta diferencia en el tiempo para estimar la acumulación de los C_1 y/o la destrucción de los mismos. En una alternativa adicional, la oxidación electroquímica con tensión de selección puede ser útil para la determinación de los C_1 mientras que la conversión de PMIDA puede controlarse mediante la generación instantánea de calor, generación de calor acumulado, consumo de oxígeno instantáneo, consumo de oxígeno acumulado, FTIR, HPLC, y/o la generación de dióxido de carbono, opcionalmente en combinación con la oxidación electroquímica de tensión de selección y/o corriente de selección. Cuando se utiliza el consumo de oxígeno y/o la formación de dióxido de carbono ya sea como procedimientos principales para el control del consumo de PMIDA, o en un papel auxiliar para el control de los C_1 , la composición del gas de ventilación que sale de la fase líquida se controla preferentemente como se describe anteriormente con respecto a la detección de punto final mediante el contenido de O_2 o CO_2 del gas de ventilación, por ejemplo, dirigiendo una muestra de la fase líquida a un separador gas/líquido o mediante el uso de una sonda que determina el contenido de la fase gas naciente en la fase líquida. Cuando se utiliza la oxidación electroquímica de tensión de selección utiliza para controlar PMIDA, PMIDA y los C_1 o los C_1 solos, este puede ser calibrado periódicamente mediante un ensayo de la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante HPLC.

En ciertas condiciones, el tiempo por sí solo puede funcionar como una medida útil de la conversión y/o punto final, o puede usarse en combinación con uno cualquiera o cualquier combinación de los otros procedimientos descritos en el presente documento para el propósito. Cuando la carga de PMIDA y catalizador, o la tasa de carga de PMIDA y catalizador en el reactor continuo se pueden medir con precisión y fiabilidad controladas, se puede controlar con precisión y sistemáticamente la temperatura, el flujo de oxígeno y la agitación, los lotes sucesivos u operaciones sucesivas se pueden controlar razonablemente basándose en el ensayo de los lotes inmediatamente anteriores y del tiempo de reacción medido. En este tipo de operaciones, puede ser deseable introducir la carga de PMIDA desde un

tanque de pesaje y proporcionar válvulas de cierre positivo o desconectar la línea de carga del reactor después de finalizada la carga. La reacción temporizada puede ser una alternativa atractiva, donde, por ejemplo, un reactor discontinuo se hace funcionar con una masa de catalizador dedicada, es decir, una masa de catalizador que es separada de otras masas de catalizador que se utilizan en el mismo u otros reactores en una instalación de fabricación de glifosato. Si, por ejemplo, dos masas de catalizador separadas están dedicadas a un reactor dado, de modo que uno se está usando en la reacción de oxidación, mientras que el otro está siendo recuperado por filtración, el tiempo de reacción para cada lote (n) puede ser guiado por el tiempo de reacción y el ensayo de lote (n-2), después de lo cual el tiempo de reacción para el lote (n+1) puede ser dirigido por el tiempo de reacción y el ensayo de lote (n-1), etcétera. En un sistema cuidadosamente controlado, el control del oxígeno total suministrado al reactor puede ser utilizado como una alternativa al ajuste del tiempo de reacción, o como una comprobación cruzada frente a la determinación de la conversión o el punto final por el tiempo solo. Hay que tener en cuenta que, cuando se controla la entrada de oxígeno, también es útil controlar el consumo de oxígeno, por lo que el procedimiento de consumo de oxígeno descrito anteriormente proporciona una verificación cruzada adicional frente a la determinación de la conversión y/o punto final basado en el tiempo y/o el flujo de oxígeno acumulado .

Los diversos procedimientos de la invención para el control de contenido de PMIDA pueden ser utilizados en el control de las corrientes distintas de la solución de reacción del producto que se obtienen en un reactor de oxidación de PMIDA. Por ejemplo, en respuesta a la concentración de PMIDA en corrientes de aguas madre de cristalización tal como, por ejemplo, corrientes 129 y 131 de las Figs. 1 y 2, corrientes de purga de PMIDA, tales como purga 133 de las Figs. 1 y 2, se pueden hacer ajustes en las condiciones de operación de un procedimiento de cristalización, en la fracción de purga o en la división y la asignación de corrientes de procedimiento para la asignación de PMIDA sin reaccionar entre los diversos productos de glifosato. Los procedimientos de la invención también pueden ser útiles, por ejemplo, para el control del funcionamiento de un sistema de intercambio iónico, y en particular para la identificación del avance de cloruros o PMIDA de una columna de intercambio iónico cuyo deber es eliminarlos de una corriente que comprende también glifosato como se describe anteriormente en este documento.

Cuando el orden de las reacciones de oxidación y las constantes de velocidad de las mismas, etc. se determinan inicialmente mediante experimentos de laboratorio, estos datos se pueden combinar con los calores de la reacción exotérmica, los equilibrios de materia, los equilibrios de energía (incluidas las estimaciones de las pérdidas de calor al entorno y las pérdidas de calor sensibles y latentes en los gases de reacción), y otros parámetros del procedimiento para generar un modelo de predicción matemática de la conversión y del punto final como una función de la temperatura, el flujo de oxígeno, el oxígeno disuelto, el potencial de oxidación/reducción, la agitación, la composición de la alimentación y otras variables del procedimiento que pueden imponerse y/o medirse en el campo. Cuando el modelo se basa en el consumo de oxígeno, la generación de dióxido de carbono y/o consumo de calor, este puede y preferentemente tiene en cuenta el impacto de la oxidación de formaldehído en ácido fórmico y del ácido fórmico en dióxido de carbono sobre estos efectos observados. Un algoritmo de este tipo puede integrar un número cualquiera de los procedimientos de punto final y de conversión descritos en este documento, incluyendo no solo FTIR, sino también el consumo de O₂, la generación de CO₂, los análisis del gas de ventilación, oxígeno disuelto, etc. A partir de una combinación seleccionada de estos datos, puede establecerse un modelo de reacción virtual a partir de la cual los puntos finales pueden ser proyectadas con gran precisión. Además, tales proyecciones pueden utilizar FTIR u otras mediciones que se tomen, por ejemplo, cuando el 10 % o más de la alimentación de PMIDA permanece sin reaccionar y sigue prevaleciendo una reacción de orden pseudo cero, por ejemplo, en la siguiente a la última de una serie de CSTR o en un punto en un ciclo del procedimiento por lotes cuando la velocidad de reacción se mantiene directamente proporcional a la concentración de oxígeno disuelto de forma independiente del contenido de PMIDA. Un sistema de control que está programado con un modelo de este tipo puede funcionar para ajustar las variables independientes para lograr sistemáticamente una concentración PMIDA objetivo en la solución de reacción del producto. Por ejemplo, en un sistema de reacción por lotes, el punto en el que el flujo de oxígeno se reduce hasta o termina se puede ajustar en respuesta a tal modelo predictivo. En un sistema de reacción continuo, las velocidades de alimentación pueden ajustarse para alterar los tiempos de residencia con el fin de lograr una conversión y contenido de PMIDA objetivo deseado. Tanto en una operación por lotes como continua, se puede usar un controlador programado con un algoritmo de este tipo para ajustar la temperatura, los caudales de oxígeno, la presión de oxígeno, la intensidad de la agitación, etc.

De acuerdo con la invención, el algoritmo puede ser actualizado mediante la evaluación por ordenador de los datos de funcionamiento reales de la planta, incluyendo una combinación de las condiciones de funcionamiento reales y los análisis de laboratorio precisos de las muestras del procedimiento que se toman de manera rutinaria en el curso de las operaciones. Dicha evaluación por ordenador y el ajuste se pueden programar directamente en la estimación del punto final operativo y sistema de control para perfeccionar más el modelo de procedimiento virtual que se utiliza en otras proyecciones y en la proyección actual del punto final.

A continuación se describe un esquema de control programado que incorpora un modelo virtual del reactor, pero que también puede integrar otras consideraciones tales como factores de mercado.

Esquema de control programado

La presente invención contempla el uso de esencialmente todas las combinaciones y permutaciones de las diversas medidas que se describen anteriormente en el presente documento para reducir el contenido de PMIDA de un

producto de glifosato. La invención contempla además el uso de uno o más de los esquemas descritos anteriormente para el control de la conversión de PMIDA y la identificación de un punto final de la reacción basado en el contenido de PMIDA residual. En este sentido, el esquema de control programado puede comprender los modelos de control de punto final y el flujo de oxígeno programados que se ilustran en las Figs. 10 y 14, pero no se limita a ello. La Fig. 14 proporciona un control de bucle cerrado de la conversión mediante el control del flujo de oxígeno en respuesta al contenido de PMIDA residual. En algunos casos, esto puede ser suficiente para el control satisfactorio. En otros casos, puede que no sea técnicamente factible o económicamente atractivo para lograr una concentración de PMIDA objetivo seleccionando exclusivamente el aumento del caudal de oxígeno o únicamente un aumento de la purga, o únicamente cualquier otra estratagema de control del procedimiento. Aunque ciertas modificaciones en el procedimiento, tales como el intercambio iónico, cuando esté justificado, pueden ser más que suficientes para alcanzar cualquier nivel de PMIDA deseado, todavía puede haber ventajas en la adopción del intercambio iónico en combinación con otras variaciones operativas.

En la práctica de los distintos procedimientos de la invención, la estabilidad operacional, la optimización económica, la especificación del producto y de emisión y/u otras ventajas y limitaciones pueden ser cumplidas o logradas mediante un esquema de control programado en el que una combinación de distintas medidas, como el aumento de flujo de oxígeno, el ajuste de la purga, la asignación de PMIDA entre las diversas formas de productos, las condiciones de intercambio iónico, los flujos del procedimiento, las temperaturas del reactor y cristalizadores, las presiones del reactor y cristalizadores, etc., pueden ser seguidas y controladas a valores que alcanzan una especificación de PMIDA objetivo en una o más formas de productos de acuerdo con un modo de funcionamiento óptimo o de otra manera deseable. A este respecto, se entenderá que lo que se conoce como el sistema de control del procedimiento 403 en la Fig. 14 puede ser programado para integrar las señales de entrada diferentes al contenido de PMIDA y flujo de oxígeno y generar señales de salida distintas de los puntos de ajuste del flujo de oxígeno. Las señales de entrada pueden incluir, por ejemplo, temperaturas de reacción, flujo de oxígeno, presión de oxígeno, concentración de catalizador, edad y actividad del catalizador, generación de calor, oxígeno disuelto, contenido de oxígeno y gas de ventilación, contenido de CO₂ del gas de ventilación, ORP y varios parámetros de programación, además de las señales de uno o más de los procedimientos descritos anteriormente para el seguimiento de la conversión de PMIDA y/o la identificación de los puntos finales de la reacción de oxidación. De acuerdo con un esquema de control tal, las señales de transporte de los valores prevaletientes de diversos parámetros y los puntos de ajuste de control de los bucles de control de tales parámetros pueden ser transmitidos a un controlador programado que, en respuesta a estas entradas, puede generar señales de salida para ajustar los diversos puntos de ajuste de acuerdo con un algoritmo inscrito en el software del controlador. Por ejemplo, el algoritmo se puede adaptar para conseguir un contenido de PMIDA objetivo en una forma de producto de glifosato especificada a un coste mínimo y/o al máximo rendimiento y/o para cumplir con otras especificaciones del producto y/o para conformar las normas de emisión, etc.

Dicho programa puede ajustarse periódicamente según sea necesario para reflejar los cambios en los precios de las materias primas, la demanda del producto, programación de la producción, las condiciones ambientales, etc.

Aunque los diversos procedimientos han sido descritos anteriormente con respecto a la oxidación catalítica del PMIDA en glifosato, los procedimientos son eficaces en otros procedimientos de oxidación. Por ejemplo, la conversión de PMIDA y la detección del punto final se pueden proporcionar en la oxidación de PMIDA a ácido N-(fosfonometil)iminodiacético por reacción con un compuesto de peróxido en presencia de un catalizador de metal como se describe en las patentes US-5.043.475, US-5.077.431 y/o US-5.095.140. Cada uno de los diversos procedimientos descritos en el presente documento se puede aplicar al procedimiento de oxidación de peróxido. Los análisis FTIR y HPLC operan según los mismos principios que para la oxidación catalítica a glifosato. Los equilibrios de materiales de reacción para el consumo de oxígeno y la generación de CO₂ son diferentes pero conocidos, al igual que los equilibrios energéticos para la generación de calor. En los procedimientos electroquímicos, la tensión de oxidación para la oxidación de PMIDA a N-óxido del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético puede no ser conocida pero se puede determinar experimentalmente por procedimientos conocidos en la técnica.

El producto glifosato

Por aplicación de una o más de las modificaciones y estrategias del procedimiento como se describe anteriormente, un producto de glifosato fabricado puede recuperarse y extraerse del procedimiento en una forma deseada con un contenido de PMIDA de menos de, 6.000 ppm, 5.000 ppm, 4.000 ppm, 3.000 ppm, 2.000 ppm, 1.000 ppm, 600 ppm o incluso significativamente menos. Un producto de glifosato con un nivel tan bajo de PMIDA puede ser producido, por ejemplo, en forma de un ácido de glifosato sólido cristalino, o en la forma de un concentrado acuoso de sal de glifosato, tal como una sal de potasio o isopropilamina con un contenido de glifosato de al menos aproximadamente 360 gpl, a.e., preferentemente al menos aproximadamente 500 gpl, a.e., más preferentemente al menos alrededor 600 gpl, a.e.

El glifosato que tiene un contenido relativamente bajo de PMIDA, por ejemplo, no mayor que alrededor de 0,45 % en peso de equivalente ácido en base de e.a. de glifosato, se puede preparar por cualquiera de una variedad de procedimientos de fabricación. Se obtienen ventajas comerciales significativas de la preparación de glifosato por un procedimiento que comprende la oxidación catalítica de un sustrato de PMIDA como se describe en detalle anteriormente. El glifosato obtenido de esta manera tiene un contenido de glifosina muy bajo, generalmente menos

de aproximadamente 0,010 % en peso de equivalente ácido en una base e.a de glifosato. Por lo general, tiene un contenido bajo pero aceptable de glicina, es decir, al menos aproximadamente 0,02 % en peso de equivalente ácido también calculado en una base de e.a. de glifosato. El producto glifosato derivado de PMIDA puede incluir también concentraciones pequeñas, pero aceptables de otros varios subproductos e impurezas. Estas pueden incluir, por ejemplo: ácido iminodiacético o sal del mismo (IDA) en una concentración de al menos aproximadamente 0,02 % en peso de equivalente de ácido en una base e.a. de glifosato; N-metilglifosato o una sal del mismo (NMG) en una concentración de al menos aproximadamente 0,01 % en peso en una base e.a. de glifosato; N-formilglifosato o una sal del mismo (NFG) en una concentración de al menos aproximadamente 0,010 % en peso de equivalente ácido en una base e.a. de glifosato; iminobis(ácido metilfosfónico) o una sal del mismo (iminobis) en una concentración de al menos aproximadamente 0,010 % en peso de equivalente ácido en una base e.a. de glifosato y ácido N-metilaminometilfosfónico (MAMPA) o una sal del mismo en una concentración de al menos aproximadamente 0,010 % en peso de equivalente de ácido en una base e.a. de glifosato.

Estas proporciones relativas generalmente se aplican independientemente de la forma del producto glifosato, es decir, independientemente de si está en forma de ácido de glifosato en estado sólido o una solución líquida acuosa concentrada que comprende una sal de glifosato, tal como, por ejemplo, una sal de potasio, isopropilamina, sal monoamónica o diamónica. Los concentrados acuosos preferidos comprenden al menos aproximadamente 360 gramos por litro de glifosato sobre una base de equivalente ácido, con concentraciones proporcionadas menores de los subproductos e impurezas comunes como los enumerados anteriormente.

A continuación se presentan límites y rangos más detallados para IDA, NMG, AMPA, NFG, iminobis y MAMPA. Todos se expresan en una base de equivalente de ácido respecto al glifosato e.a.

Más generalmente, el contenido de IDA puede estar entre aproximadamente 0,02 % en peso y aproximadamente 1,5 % en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,05 % en peso y aproximadamente 1,0 % en peso, en una base de e.a. de glifosato. Preferentemente, el contenido de IDA no es mayor de aproximadamente 0,58 % en peso, no mayor de aproximadamente 0,55 % en peso, o no mayor de aproximadamente 0,50 % en peso sobre la misma base. En la mayoría de las operaciones, el producto obtenido tiene un contenido de IDA entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,58 % en peso, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,55 % en peso, entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,55 % en peso, o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,50 % en peso.

Generalmente, el contenido de NMG está entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,5 % en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 1,0 % en peso, o entre aproximadamente 0,070 y aproximadamente 1 % en peso sobre una base de e.a. de glifosato. Preferentemente, el contenido de NMG no es mayor de aproximadamente 0,55 % en peso o no mayor de aproximadamente 0,50 % en peso.

El producto glifosato también contiene generalmente ácido aminometilfosfónico o una sal del mismo (AMPA) en una concentración que puede ser incrementalmente mayor que la de los productos de glifosato que tienen un contenido de PMIDA residual relativamente mayor. Por ejemplo, el contenido de AMPA puede oscilar entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 2 % en peso, más generalmente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,5 % en peso de ácido aminometilfosfónico o una sal del mismo en una base de e.a. de glifosato. En la mayoría de los casos, el contenido de AMPA es al menos aproximadamente 0,30 % en peso sobre la misma base.

El contenido de NFG es normalmente entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,5 % en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 1,0 % en peso, más generalmente entre aproximadamente 0,010 y aproximadamente 0,70 % en peso sobre una base de e.a. de glifosato. En general, se prefiere que el contenido de NFG no sea mayor de aproximadamente 0,70 % en peso, no mayor de aproximadamente 0,60 % en peso, no mayor de aproximadamente 0,50 % en peso, no mayor de aproximadamente 0,40 % en peso o no mayor de aproximadamente 0,30 % en peso sobre la misma base.

Generalmente, el contenido iminobis del producto glifosato está entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5 % en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,0 % en peso sobre una base de e.a. de glifosato. Preferentemente, el contenido iminobis no es mayor de aproximadamente 0,8 % en peso de iminobis (ácido metilfosfónico), normalmente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,8 % en peso sobre la misma base.

El contenido de MAMPA está normalmente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 1,0 % en peso sobre una base de e.a. de glifosato. Más generalmente, el contenido de MAMPA es al menos aproximadamente 0,25 % en peso de MAMPA sobre la misma base. La mayoría de productos derivados de PMIDA comprenden entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 0,6 % en peso de MAMPA.

Aunque los niveles típicos de estas diversas impurezas y subproductos son intrascendentes en cuanto a la función, uso y manipulación del producto glifosato se refiere, estos sirven como marcadores que distinguen un producto producido mediante la oxidación catalítica de PMIDA a partir del producto glifosato del producido por otros procedimientos. La presencia de tales impurezas y subproductos en las porciones superiores de los intervalos

descritos anteriormente tienen algún impacto medible sobre los rendimientos del procedimiento de fabricación, y por lo tanto, sobre el precio de fabricación del producto.

5 Para proporcionar una fuente comercial fiable de glifosato que tenga un contenido relativamente bajo de PMIDA residual, es necesario o bien operar el procedimiento de fabricación de forma sostenida para producir uniformemente productos de glifosato con bajo contenido de PMIDA, o para separar el producto de las operaciones designadas con el fin de acumular cantidades comerciales de productos de bajo contenido de PMIDA.

10 Aunque los productos de glifosato que tienen un bajo contenido de PMIDA se hayan producido incidentalmente o de forma transitoria durante el arranque de una instalación de fabricación para la oxidación catalítica del PMIDA en glifosato, o en una operación muy por debajo de su capacidad nominal, los procedimientos de la técnica anterior no han sido eficaces para la preparación de un producto de glifosato de bajo contenido de PMIDA de manera continua durante las operaciones del estado de equilibrio a su capacidad o a una capacidad cercana a esta. Por lo tanto, cada uno de los diversos productos de glifosato obtenidos por el procedimiento de la invención abarca un lote, remesa, envío, segregación, campaña o suministro de producto de glifosato como el producido por un procedimiento capaz de mantener un bajo contenido de PMIDA sobre una base continua. De acuerdo con la presente invención, tales
15 lote, remesa, envío, segregación, campaña o suministro comprende una cantidad de ácido de glifosato en estado sólido o una solución acuosa concentrada de sal de glifosato, que comprende al menos 1.500 toneladas métricas, preferentemente al menos aproximadamente 3.000 toneladas métricas de glifosato en una base e.a. de glifosato.

20 Para los fines de esta invención, un "lote" se puede considerar una cantidad designada de producto de glifosato que se produce en condiciones de procedimiento sustancialmente uniformes en una planta de fabricación en particular durante un período definido de operaciones o en un período de tiempo designado. La producción del lote puede ser interrumpida para la producción de otro producto de glifosato o producto no glifosato o purga de impurezas del procedimiento, pero no de otro modo por sustitución del catalizador, operaciones de mantenimiento o de arranque. El glifosato puede producirse de acuerdo con diversos procedimientos diferentes, algunos de los cuales (por ejemplo, un procedimiento que comprende la oxidación catalítica en fase acuosa de PMIDA) se puede realizar ya
25 sea en un modo por lotes o continuo en la etapa de oxidación y/o en la recuperación del glifosato mediante cristalización del mismo a partir de un medio acuoso. Con referencia a un procedimiento que comprende una operación de reacción por lotes y/o una operación de cristalización de glifosato por lotes, se entiende que un lote puede comprender el producto de una pluralidad de lotes.

30 Una "remesa" es la cantidad de producto glifosato fabricado en una planta de fabricación en particular en operaciones continuas o consecutivas durante un período designado de forma ininterrumpida para el mantenimiento, sustitución del catalizador o la carga del catalizador. Puede incluir tanto las operaciones de arranque como de estado de equilibrio. Con referencia a una reacción por lotes y/u operación de cristalización de glifosato por lotes, se entiende que una carrera puede comprender el producto de una pluralidad de lotes.

35 Una "campaña" es una serie de remesas realizadas durante un periodo determinado de tiempo identificable durante el cual las remesas se pueden interrumpir por otras remesas que no forman parte de la campaña o mediante purga de impurezas, o para el mantenimiento, pero no por cambio o sustitución del catalizador. No más de una de las remesas puede incluir operaciones de puesta en marcha; siempre que, sin embargo, la más de una de las remesas pueda comprender la operación a una velocidad de más de 30 % por debajo de la capacidad establecida. Comparar la descripción de las operaciones de arranque como se indica a continuación.

40 Un "envío" es una cantidad comercial de producto glifosato transportado a un cliente o usuario en particular, ya sea en una sola unidad, una única combinación de unidades, unidades consecutivas o combinaciones consecutivas de unidades sin interrupción por el transporte de una cantidad comercial de un producto glifosato de contenido medio de PMIDA materialmente diferente en base de e.a. de glifosato, para el mismo usuario o cliente. Un contenido de PMIDA materialmente diferente es el contenido de PMIDA que es más de 0,15 % en peso mayor que el contenido
45 medio de PMIDA del envío en un base de e.a. de glifosato, más del 35 % mayor que el contenido medio de PMIDA del envío en una base de PMIDA o que está por encima de 4.500 ppm en una base de e.a. de glifosato.

Un "suministro" es una serie de envíos que pueden estar interrumpidos por otros envíos de productos de glifosato a otros clientes o usuarios.

50 Una "segregación" es una cantidad de producto glifosato que se aísla de otro producto glifosato producido en la misma planta de fabricación en el mismo período de tiempo (es decir, el tiempo durante el cual se produce la segregación). La segregación puede producirse en diferentes remesas y puede ser repartida entre los diferentes envíos o diferentes suministros.

55 Las operaciones de arranque son operaciones que se llevan a cabo en una planta de fabricación en las que el producto glifosato no ha sido previamente producido, o directamente después de la interrupción de la producción de producto glifosato y la eliminación de una fracción sustancial del inventario de los líquidos del procedimiento contenidos en los equipos del procedimiento, con el efecto de reducir el inventario total de los subproductos e impurezas en las instalaciones de procedimiento en al menos un 25 % en peso. Las impurezas y subproductos incluyen PMIDA, IDA, AMPA, NMG, FN, iminobis(ácido metileno-fosfónico), MAMPA, ácido fórmico, NMIDA, glicina y

glifosina. Para los fines de esta invención, las operaciones en una tasa que es más de 30 % por debajo de la capacidad actualmente establecida de una planta de fabricación también se consideran dentro del ámbito de las operaciones de arranque.

5 Los siguientes son ejemplos que se presentan para ilustrar la Antecedentes de la técnica. Los ejemplos permitirán una mejor comprensión de la invención y la percepción de sus ventajas y ciertas variaciones de ejecución.

Ejemplo 1

Uso de electrodo de doble sonda en el procedimiento de oxidación electroquímica para la determinación del punto final en la oxidación catalítica por lotes de PMIDA a glifosato

10 Un recipiente a presión de autoclave de 1 litro se cargó con 11,4 gramos de PMIDA con 99 % de pureza. Se añadieron 1,4 gramos de catalizador de carbono activado fresco, junto con 420 gramos de agua. El recipiente a presión se cerró y se inició la agitación a 300 rpm. El electrodo de doble sonda se montó en la parte inferior de este recipiente. El gas oxígeno se introdujo en el recipiente por debajo de la superficie y se dejó que la presión aumentase hasta 413,68 kPa. Se permitió la salida a la atmósfera del exceso de oxígeno y de otros gases de escape. La masa de reacción se autocalentó a 90 °C y se mantuvo a esta temperatura por extracción de calor a 15 través de un serpentín de refrigeración de agua enfriada. El progreso de la reacción se siguió mediante el seguimiento de la respuesta de tensión. Después de aproximadamente 30 minutos, la tensión comenzó a aumentar, lo que indica la desaparición de PMIDA. Después de un aumento de tensión de 0,2 voltios, se detuvo la reacción. La solución de glifosato se bombeó fuera del autoclave a través de un filtro poroso, dejando atrás el catalizador de carbono. La solución de filtrado se enfrió y el glifosato se dejó cristalizar. El PMIDA residual determinado era muy 20 bajo.

Ejemplo 2

Uso del calor acumulado y desprendimiento de gas CO₂ para seguir el progreso de la reacción de PMIDA a glifosato

25 El procedimiento químico al que se hace referencia se lleva a cabo en dos etapas. En la primera, el PMIDA se oxida a N-óxido de PMIDA con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de tungsteno. Este material producto intermedio de N-óxido de PMIDA se aísla y posteriormente se descompone catalíticamente en glifosato acompañado de una generación equimolar de CO₂. Esta descomposición catalítica es altamente exotérmica y se controla por la velocidad de adición de catalizador de sulfato de vanadio. Si la adición del catalizador es demasiado rápida, la reacción puede recalentarse y pasar a una descomposición térmica incontrolada. La tasa de desprendimiento de CO₂ se utiliza seguir la velocidad de la reacción y controlar la adición del catalizador. La generación de calor 30 acumulada en esta etapa se utiliza para determinar cuando la reacción alcanza el 90 % de su finalización, momento en que se detiene la adición del catalizador.

35 A un recipiente de 16.000 litros se añadieron 2.100 litros de agua, 1.600 kg de PMIDA y 4 kg de catalizador de Na₂WO₄. Esta suspensión se calentó a 60 °C. Se añadieron lentamente 394 litros de H₂O₂ para formar el N-óxido de PMIDA. El exceso de peróxido se destruyó con la adición de metabisulfito de sodio. La suspensión del material producto intermedio (N-óxido de PMIDA) se bombeó a un recipiente de 12.000 litros, al que se añadió lentamente 3 kg de VOSO₄ al 33 %. El desprendimiento de CO₂ fue seguido de cerca para realizar un seguimiento de la velocidad de reacción y se usó el calor acumulado para realizar un seguimiento del % de finalización de la reacción. Si el desprendimiento de CO₂ superaba los 2.000 litros por minuto, la velocidad de adición del catalizador se reducía o se detenía hasta que la tasa de desprendimiento de CO₂ cayó por debajo de 2.000 litros por minuto. Se calculó el total 40 del calor de reacción hasta que se eliminaron aproximadamente 290.000 kcal de calor (90 % de la finalización). En este punto, la adición de catalizador se detuvo, y se enfrió la suspensión de reacción. El glifosato sólido se separó por centrifugación. Los niveles de PMIDA y de N-óxido de PMIDA resultaron ser muy bajos.

45 Cuando se introducen elementos de la presente invención o las realizaciones preferidas de la misma, los artículos "un", "una", "el", "la" y "dicho" y "dicha" pretenden significar que hay uno o más de los elementos. Las expresiones "que comprende", "que incluye" y "que tiene" pretenden ser inclusivos y significan que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de control o detección de la conversión del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-(fosfonometil)glicina u otro producto intermedio de la N-(fosfonometil)glicina durante la oxidación catalítica del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en un medio acuoso, comprendiendo el procedimiento:

- 5 controlar el contenido de ácido aminometilfosfónico de dicho medio acuoso y
determinar la conversión o identificar un punto final de la reacción en base al contenido de ácido aminometilfosfónico de dicho medio,

y terminar la reacción sobre la base de la conversión o del punto final identificado, produciendo de ese modo un producto glifosato que tiene un contenido de PMIDA de menos de 6.000 ppm.

- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la conversión o el punto final se determina como una función de la concentración absoluta de ácido aminometilfosfónico en el medio acuoso como la que se alcanza después de un tiempo de reacción por lotes mínimo o un tiempo de residencia mínimo suficiente para que, en las condiciones que prevalecen en la zona de reacción, exista una correlación única entre el contenido de ácido aminometilfosfónico del medio y la conversión y/o contenido de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético residual durante
15 la reacción adicional posterior a dicho tiempo de reacción o tiempo de residencia mínimo.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la conversión o el punto final se determina como una función del contenido absoluto de ácido aminometilfosfónico del medio acuoso como el que se alcanza en una reacción por lotes o en una zona de reacción continua durante la conversión de orden no cero del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-(fosfonometil)glicina o dicho otro producto intermedio .

- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la conversión o el punto final se determina como una función de la concentración absoluta de ácido aminometilfosfónico en el medio acuoso como la que se alcanza durante un período de una reacción por lotes o en una zona de reacción continua, después de haberse alcanzado una conversión de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético del 95 %.

- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se identifica una conversión deseada o punto final en base a los datos históricos que correlacionan el ácido aminometilfosfónico en el medio acuoso con la conversión o contenido de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético residual del medio líquido acuoso.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dichos datos históricos comprenden datos analíticos o datos operativos obtenidos a partir de reacciones de oxidación en el laboratorio y/o industriales.

- 30 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende controlar la velocidad de cambio del contenido de ácido aminometilfosfónico de dicho medio acuoso como una función del tiempo de reacción por lotes o del tiempo de residencia de la oxidación continua.

- 35 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende controlar la velocidad de cambio del contenido de ácido aminometilfosfónico del medio acuoso después de un tiempo de reacción por lotes mínimo o un tiempo de residencia mínimo suficiente para que, en las condiciones que prevalecen en la zona de reacción, exista una única correlación entre la velocidad de cambio del contenido de ácido aminometilfosfónico del medio acuoso y la conversión y/o contenido de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético residual en el transcurso de una reacción adicional posterior a dicho tiempo de reacción o tiempo de residencia mínimo.

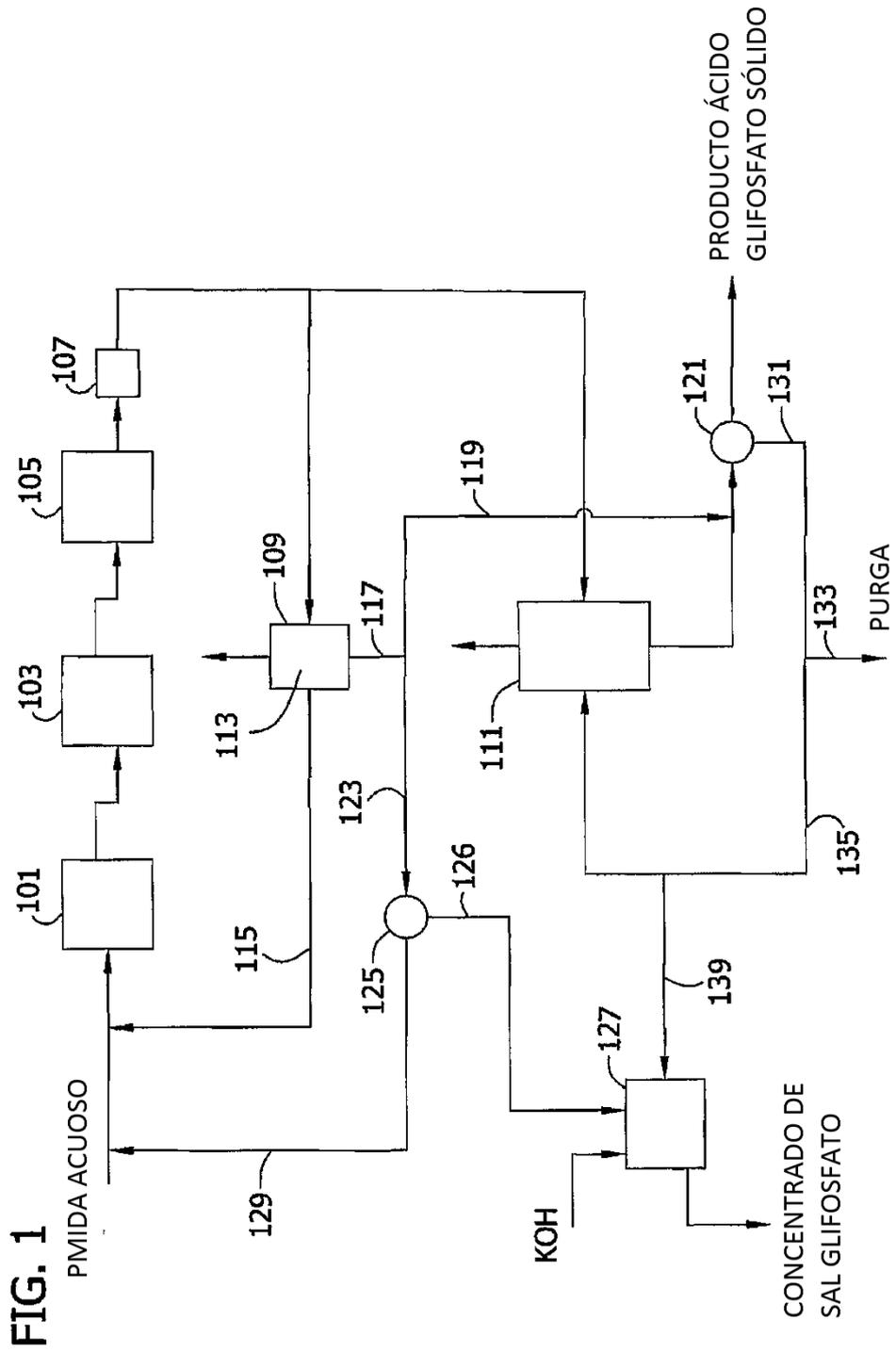
- 40 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que una conversión o punto final deseado es identificado en base a los datos históricos que correlacionan la velocidad de cambio en el contenido de ácido aminometilfosfónico del medio acuoso con la conversión o contenido de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético residual del medio líquido acuoso.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dichos datos históricos comprenden datos analíticos o datos operativos obtenidos a partir de reacciones de oxidación en el laboratorio y/o industriales.

- 45 11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende controlar el contenido de ácido aminometilfosfónico del medio acuoso durante la conversión de orden no cero del ácido N-(fosfonometil)iminodiacético en N-(fosfonometil)glicina o dicho otro producto intermedio .

12. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende controlar el contenido de ácido aminometilfosfónico del medio acuoso en las conversiones de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético de más del 95 %.

50



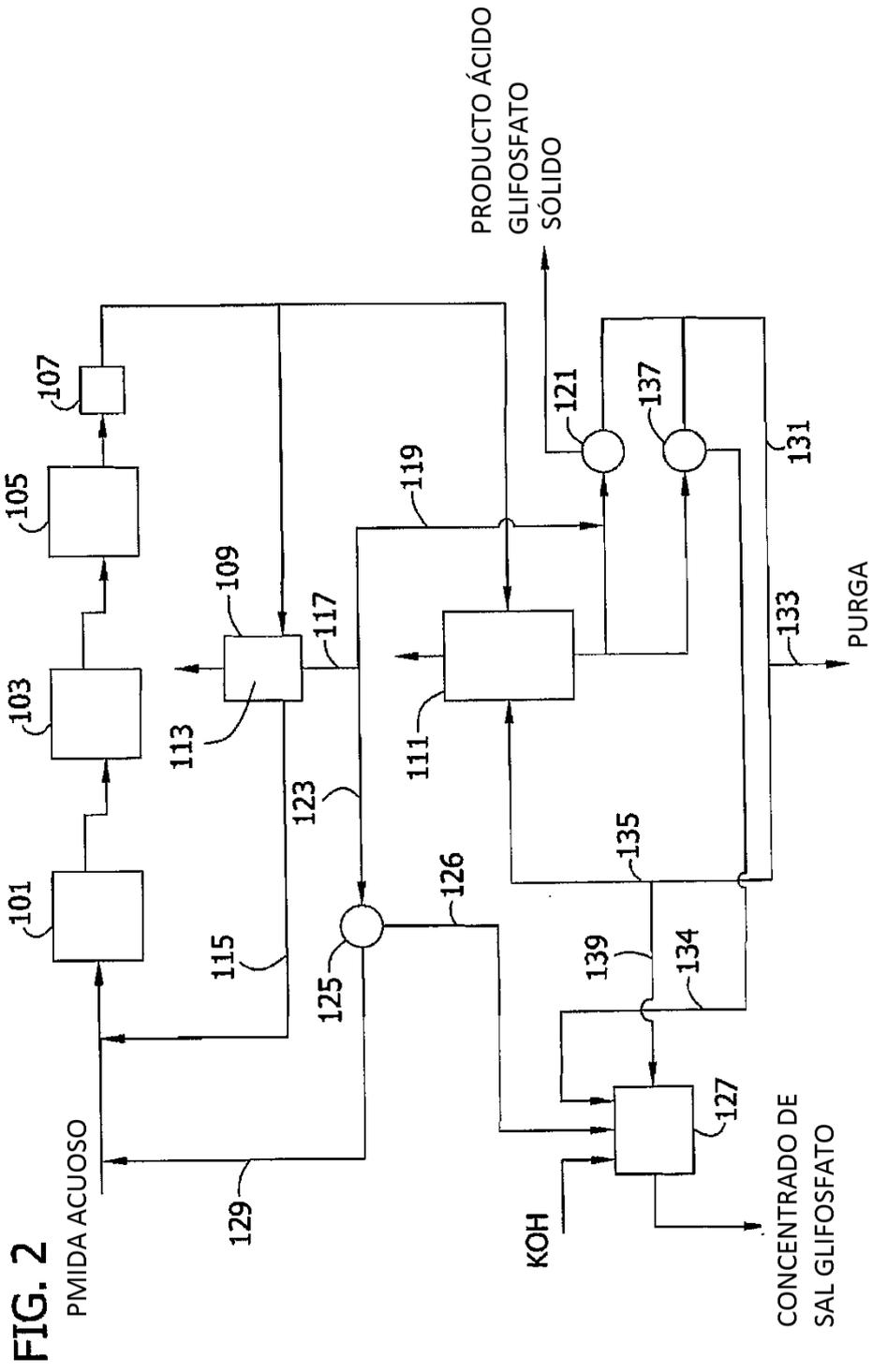


FIG. 3

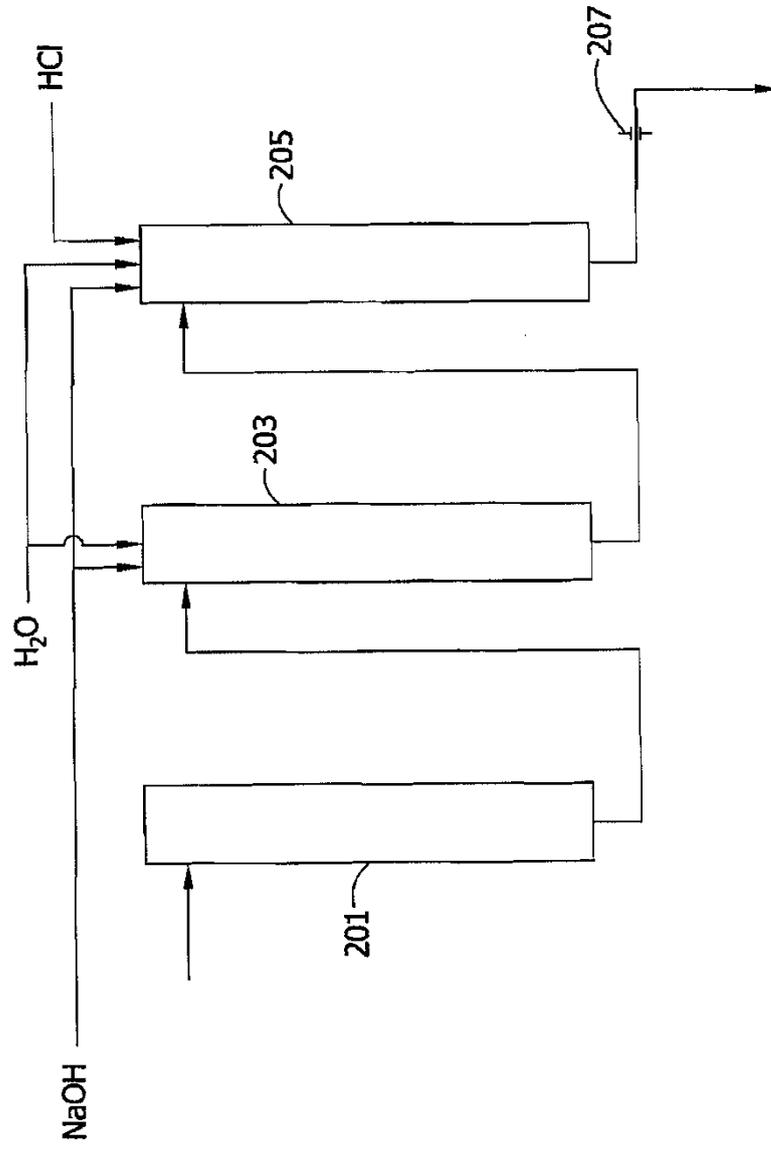
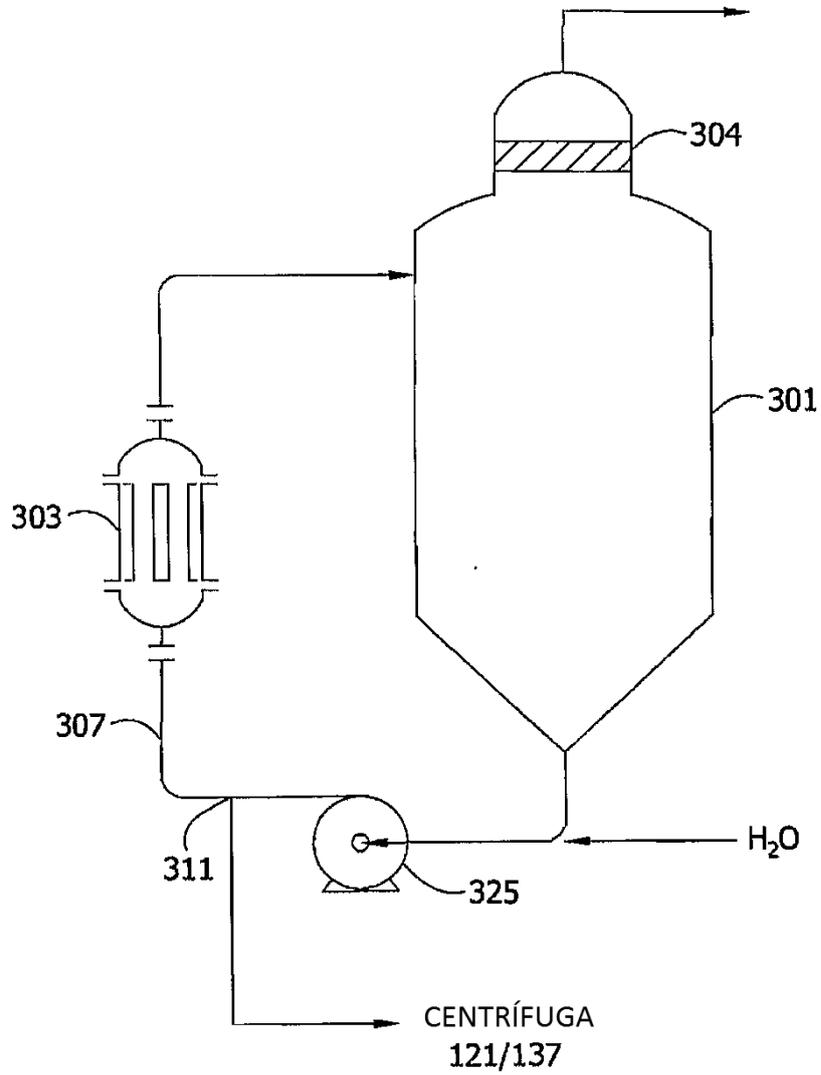


FIG. 4



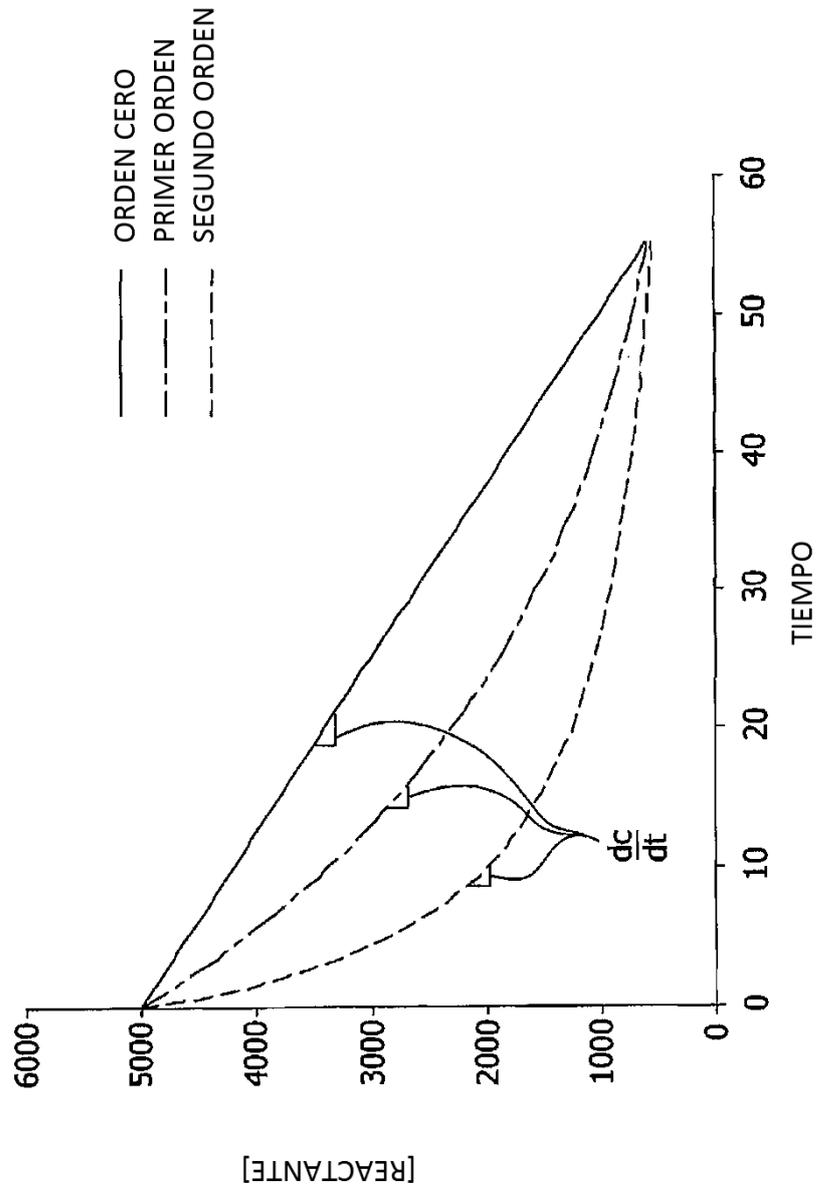
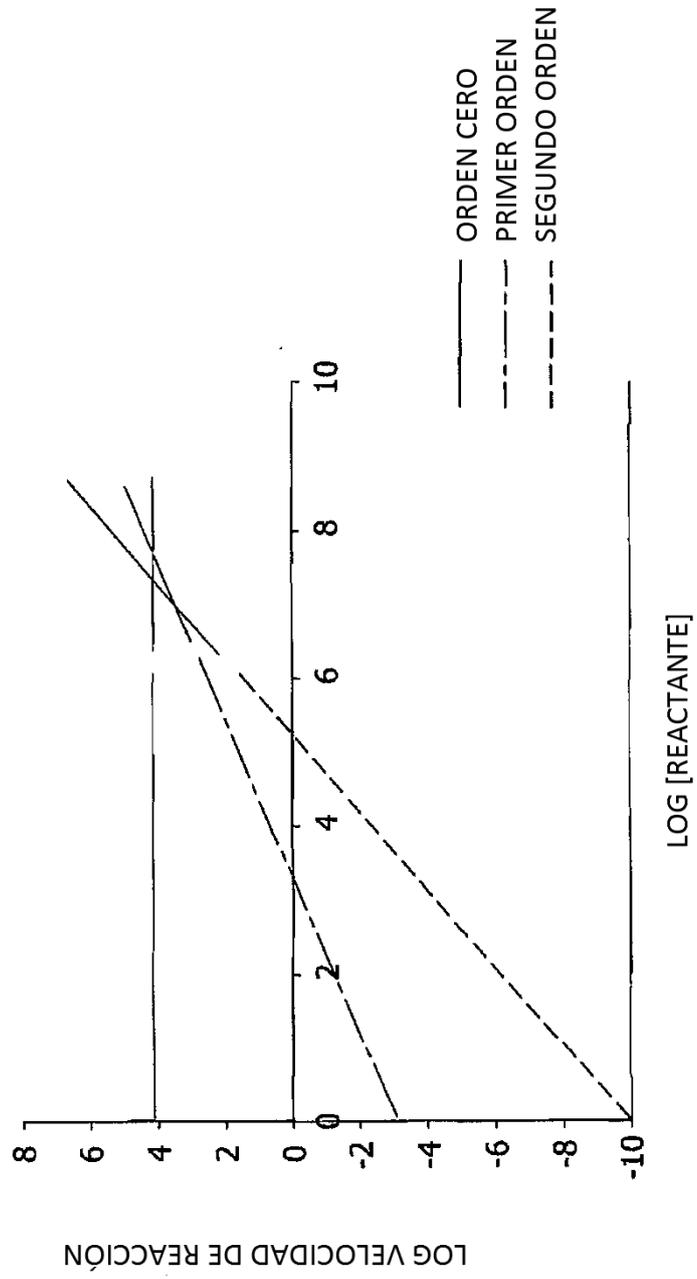


FIG. 5

FIG. 6



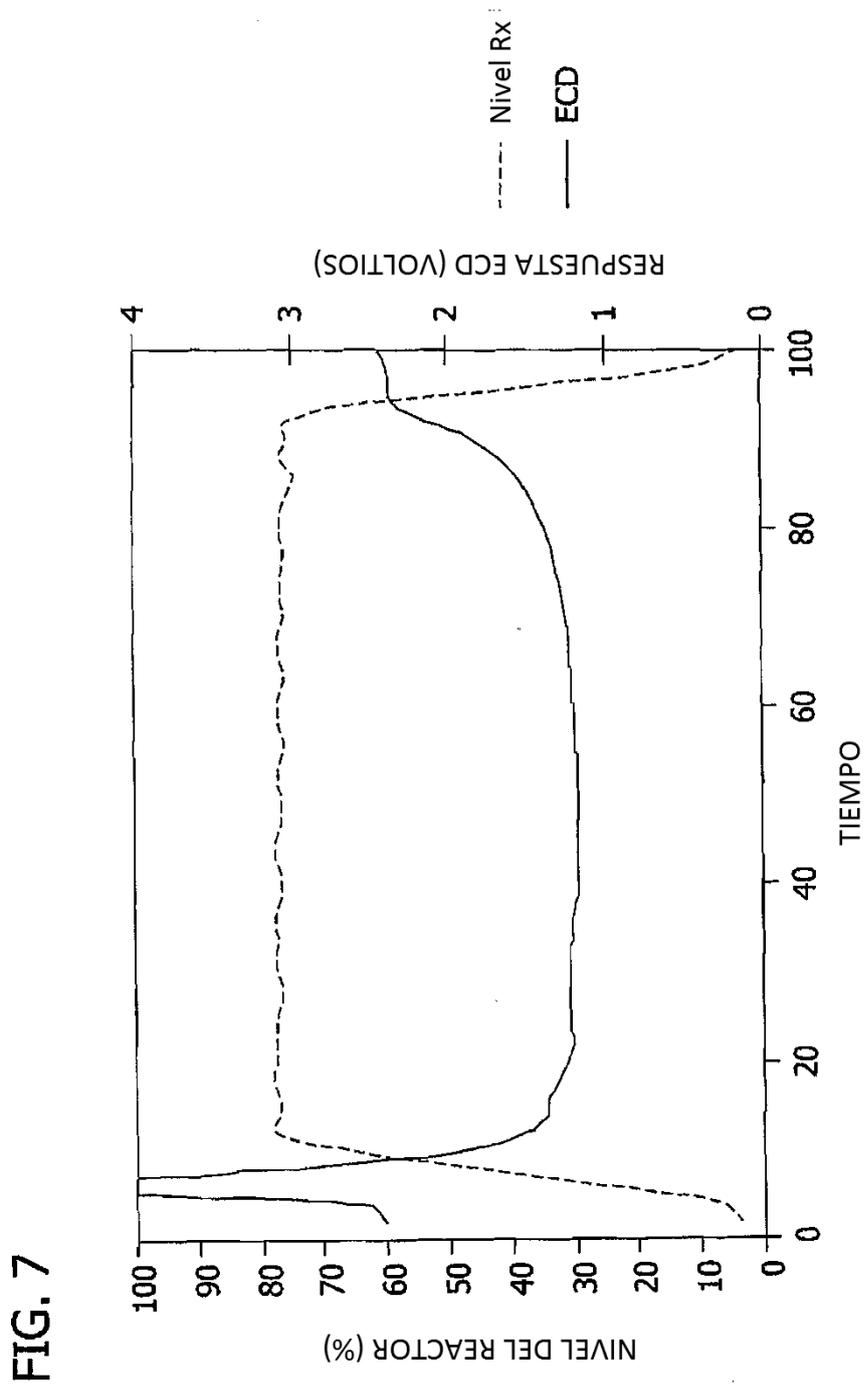


FIG. 8

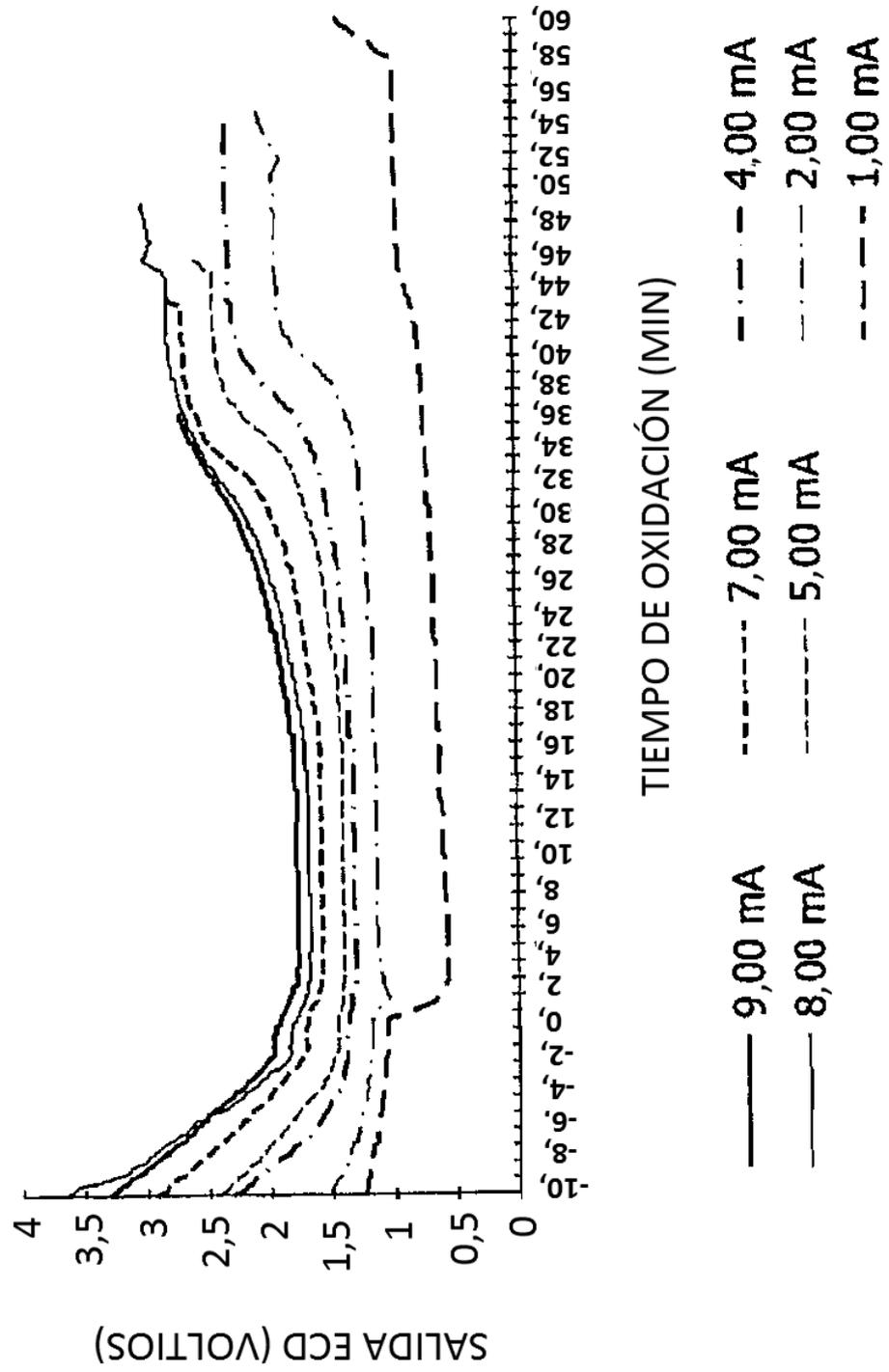


FIG. 9

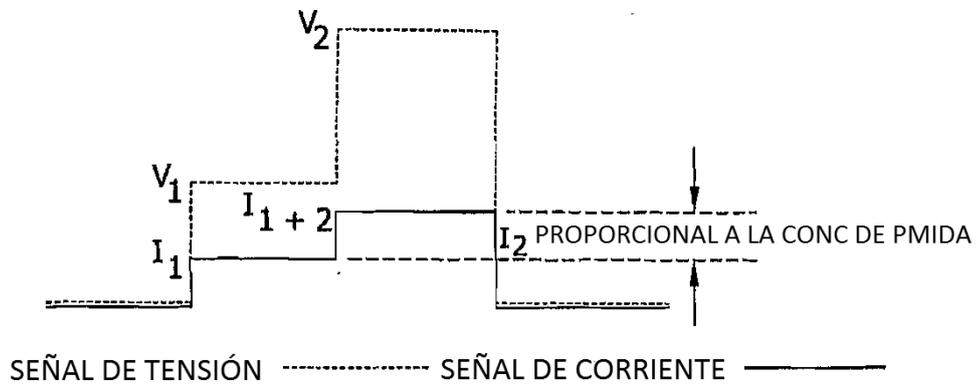


FIG. 10

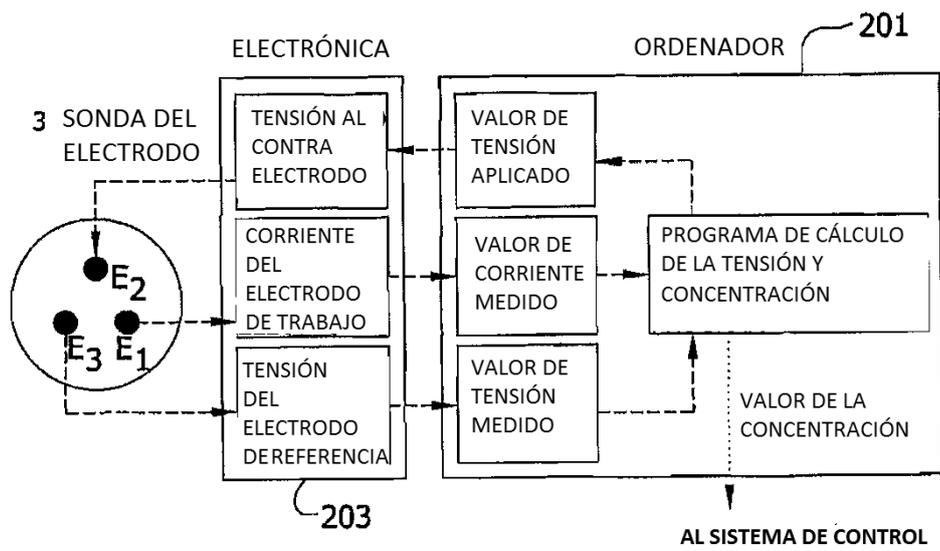


FIG. 11

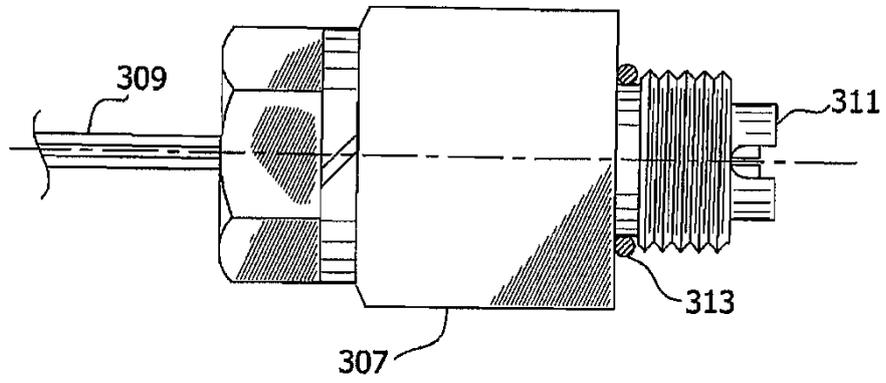


FIG. 12

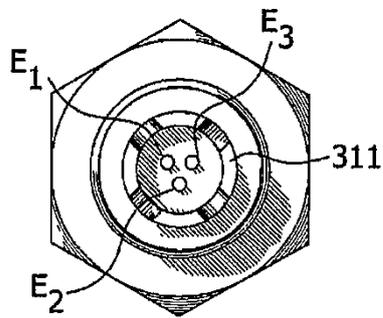


FIG. 13

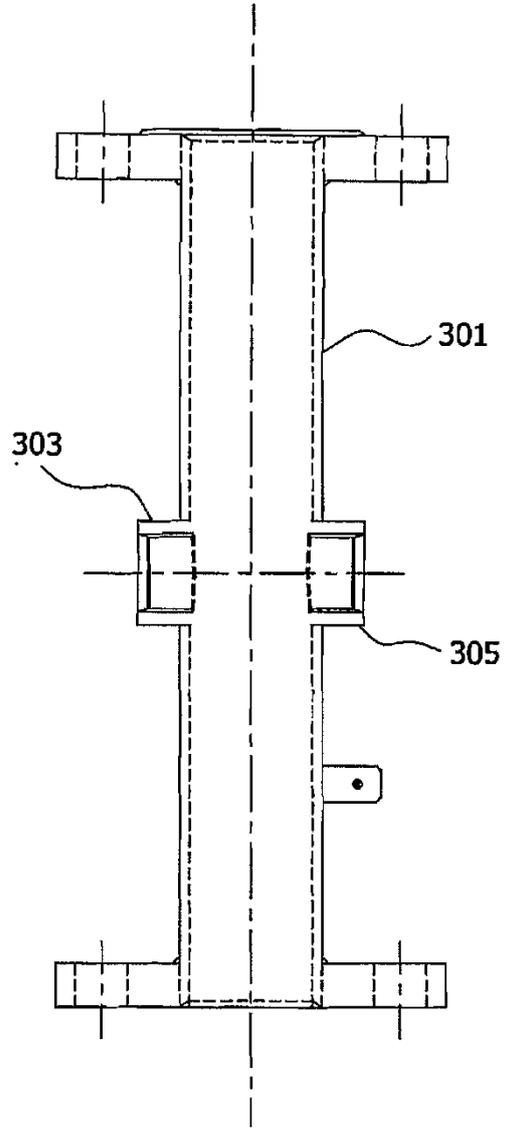


FIG. 14

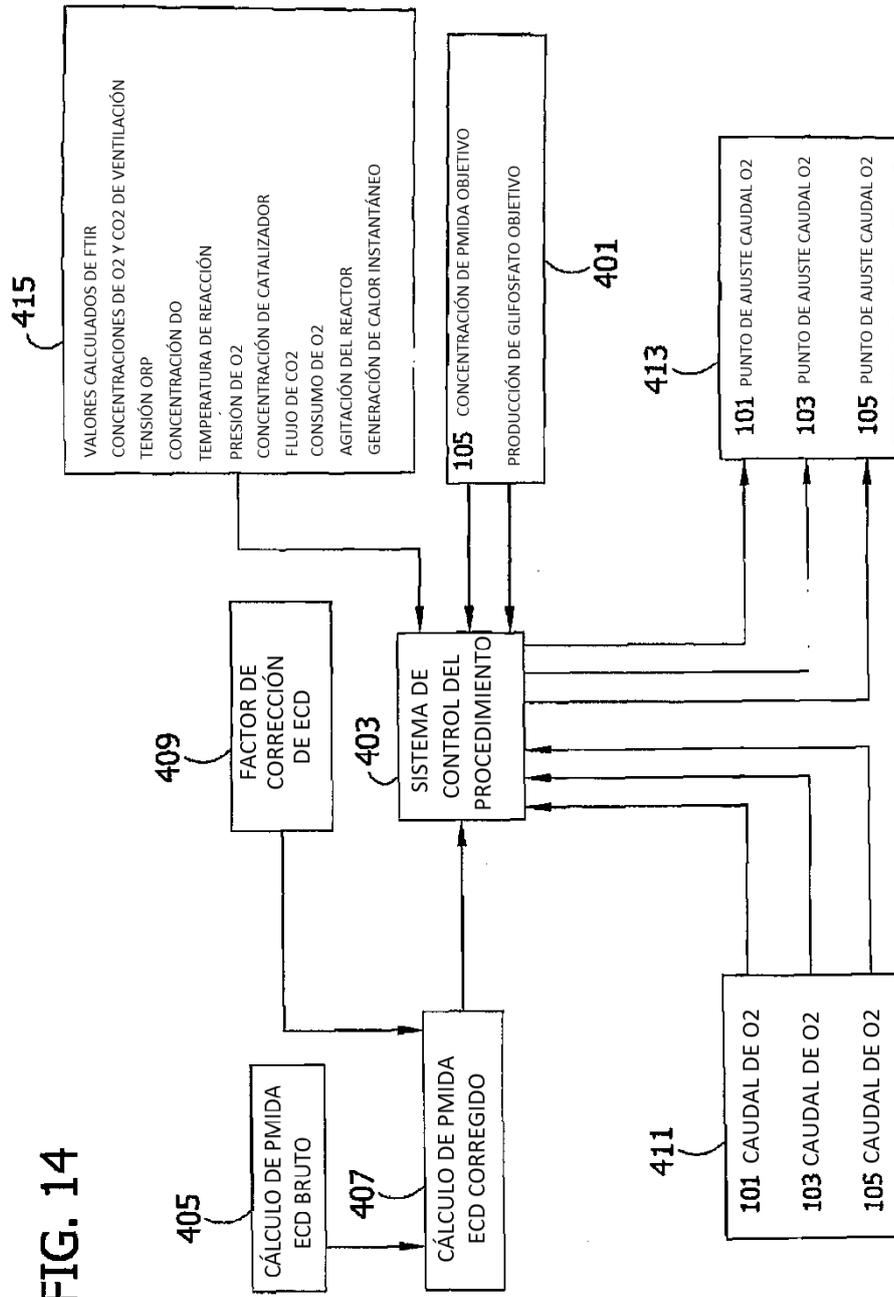


FIG. 15

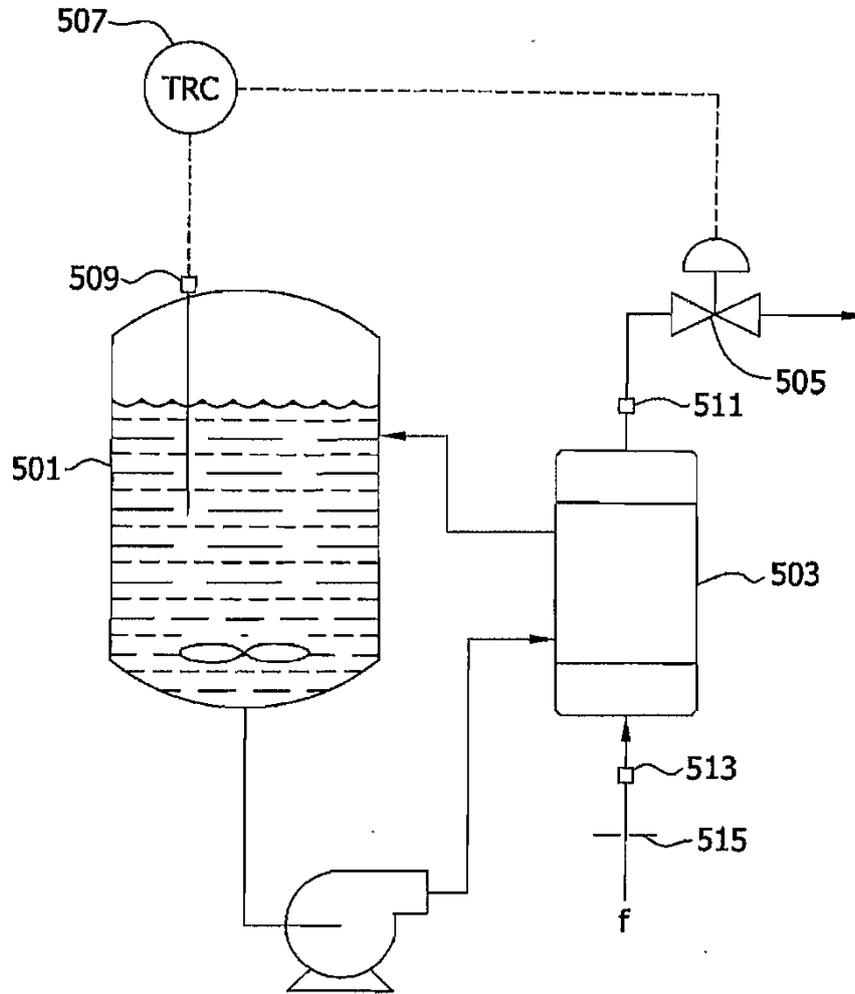


FIG. 16

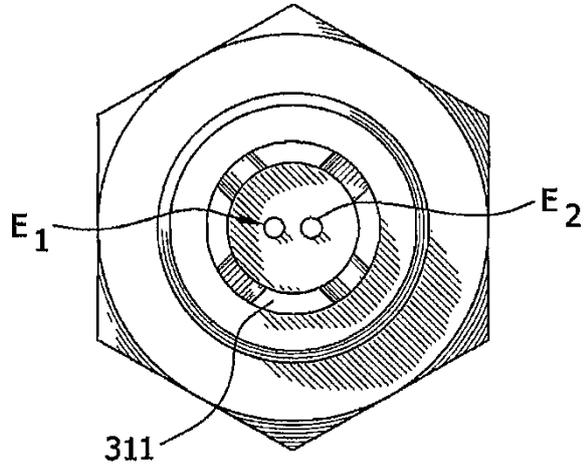


FIG. 17

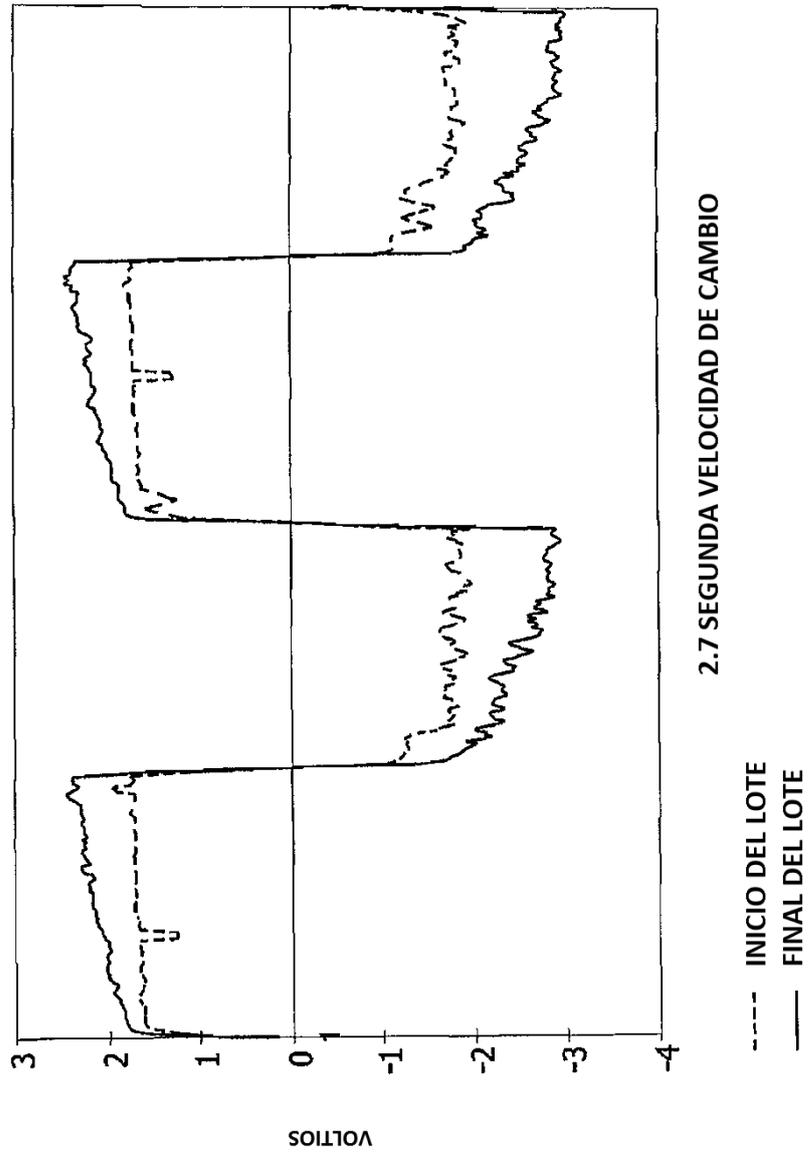


FIG. 18

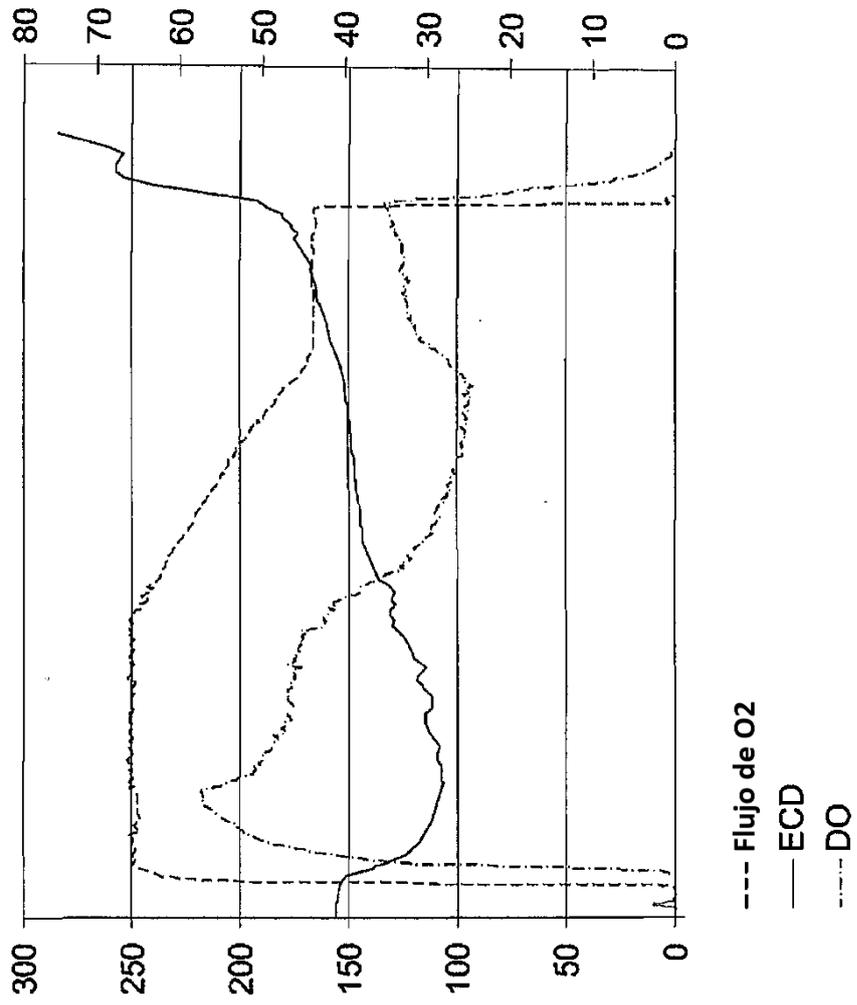


FIG. 19

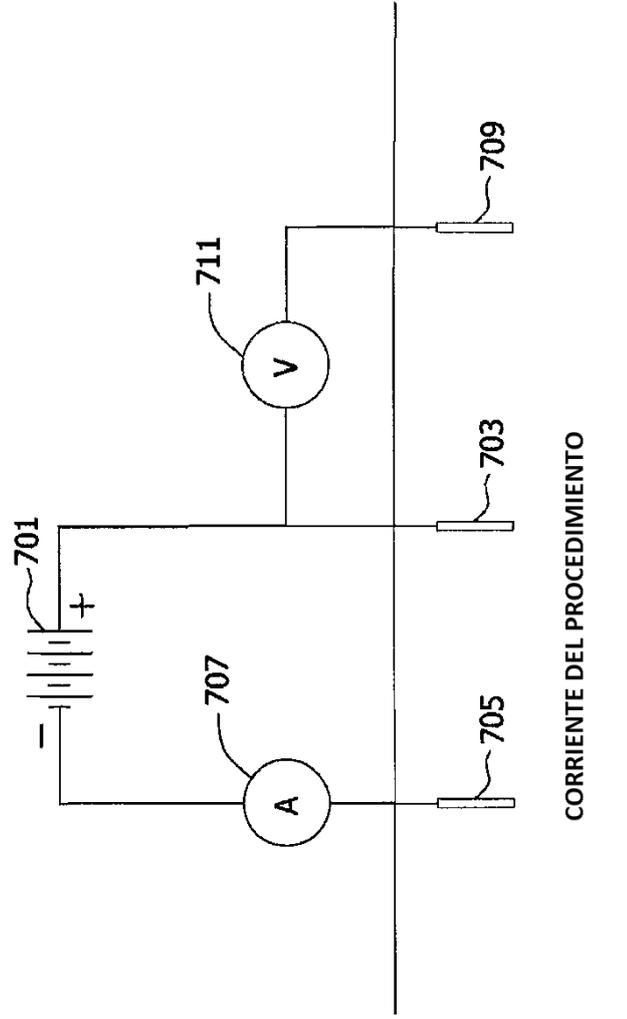


FIG. 20

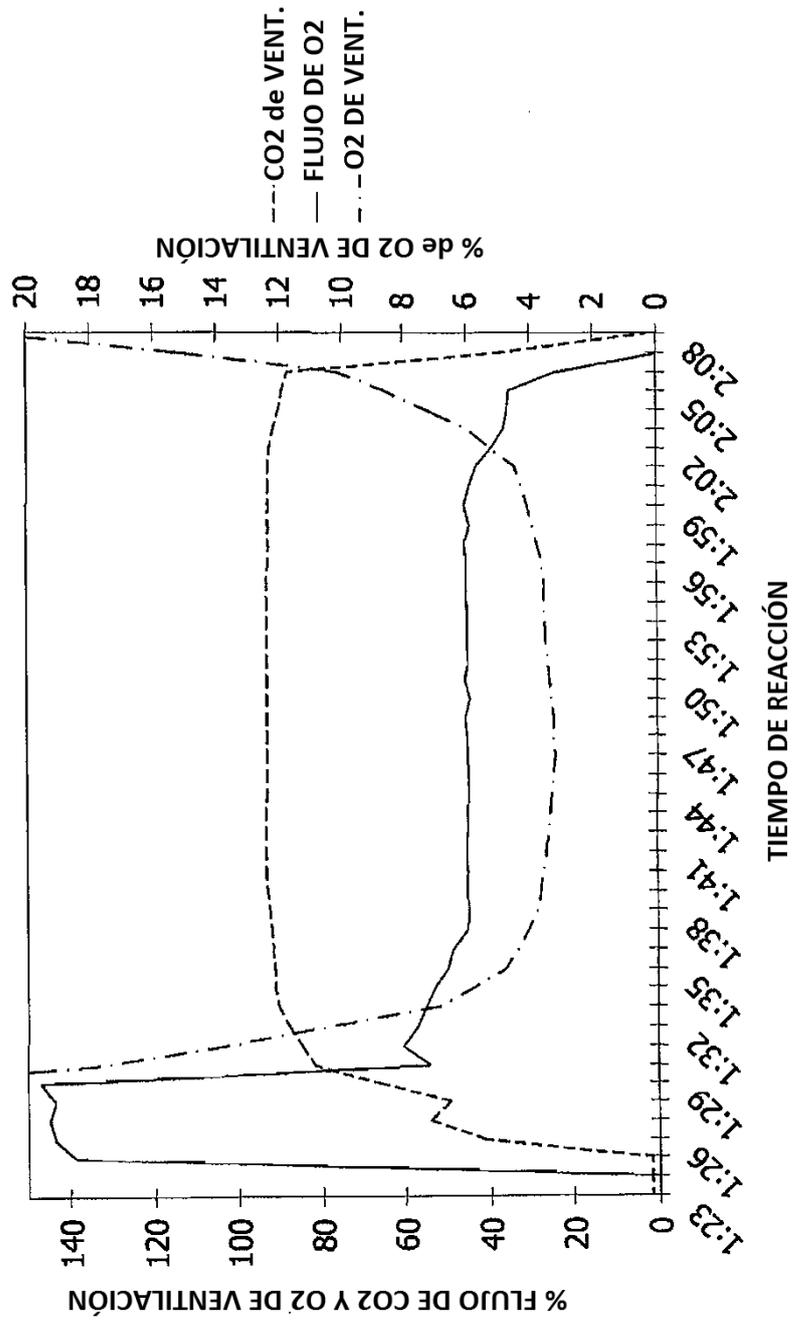


FIG. 21

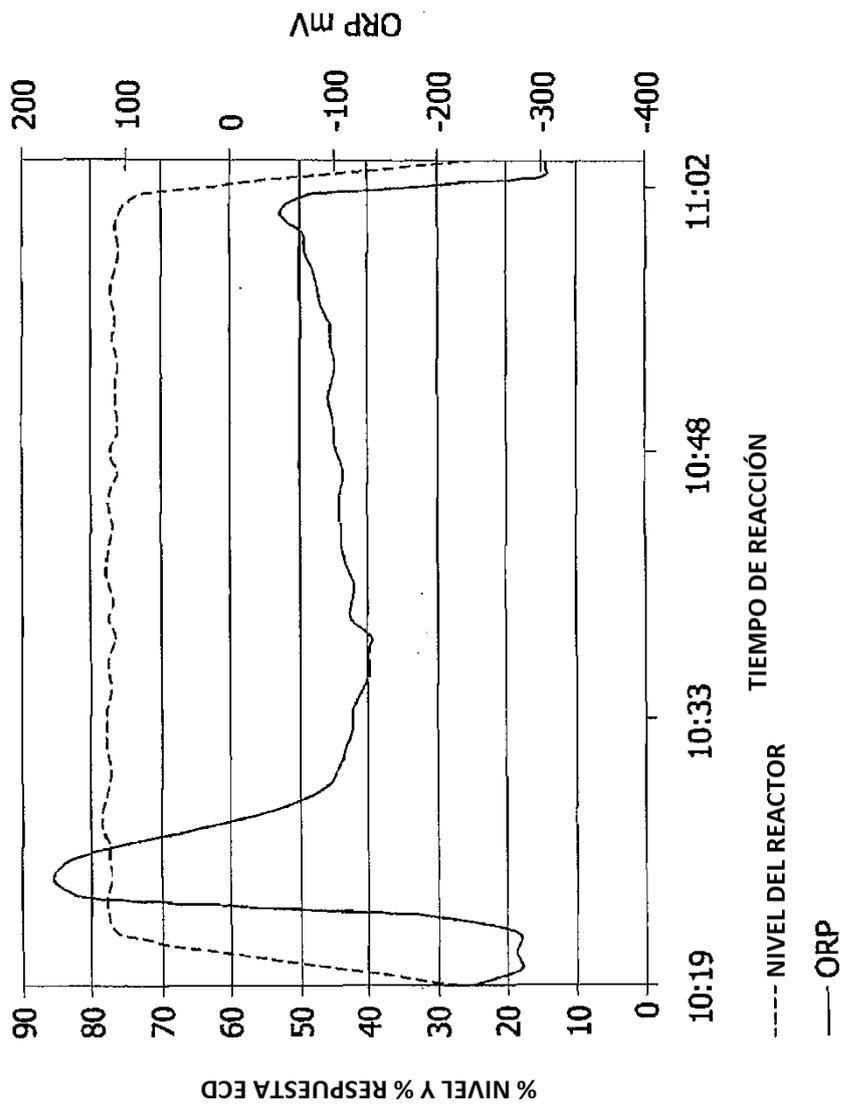


FIG. 22

