

333272

P.- 33.615

1838 S/HB



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 11 de Noviembre de 1966, con el Núm. 333.272

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida
en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION CATALITICA EN FASE
GASEOSA DE TOLUENO"

Esta invención se refiere a la oxidación catalítica en fase gaseosa de tolueno, con oxígeno u ozono, a benzaldehído y/o ácido benzoico, y a los catalizadores para su empleo en la misma. Los catalizadores conocidos para su empleo en la reacción anterior incluyen los catalizadores oxídicos a base por ejemplo, de óxidos de los metales aluminio, antimonio, bismuto, cerio, cromo, plata, cobalto, magnesio, molibdeno, estaño, titanio, wolframio, uranio, vanadio y cinc, o sus mezclas, por ejemplo, una mezcla de 93% de óxido de uranio y 7% de óxido de molibdeno, a ser posible con una ligera mezcla de óxido de cobre. Otros



catalizadores recomendados hasta ahora para la oxidación del tolueno son las sales de vanadatos, molibdatos, cromatos, uranatos, estannatos, en forma de sales de cobre, plata, plomo, talio, platino, cerio, níquel y cobalto. La adecuación de un catalizador particular cualquiera se determina con respecto, entre otras cosas, a su actividad y selectividad. La actividad determina el grado de conversión, es decir, el tanto por ciento de material inicial que se convierte en otros productos. La selectividad determina la producción del producto deseado en los productos obtenidos por la conversión.

Entre los catalizadores sugeridos hasta ahora para su empleo en la oxidación de tolueno a benzaldehído, se prefieren los catalizadores a base de vanadato de plata, porque en estos catalizadores se combinan una actividad razonablemente buena con una selectividad particularmente buena, porque solamente una pequeña proporción de la cantidad oxidada de tolueno se convierte en dióxido de carbono sin valor, constando el resto sustancialmente del benzaldehído y ácido benzoico deseados.

Con respecto a la oxidación en fase gaseosa del tolueno con oxígeno u ozono, se ha comprobado ahora que un catalizador a base de vanadato de plata puede perfeccionarse más por incorporación en él de uno o más vanadato (s) de tierras de cerita. La presencia de vanadato(s) de una o más de las tierras de cerita da como resultado un aumento en la actividad del catalizador, permaneciendo sustancialmente constante la selectividad. Este aumento de actividad es inesperado, ya que en la oxidación del tolueno con oxígeno u ozono bajo condiciones comparables, un catalizador basado en uno o más vanadato(s) de tierras de cerita es, no sólo menos activo, sino también menos selectivo que un catalizador basado en vanadato de plata. Se pone de manifiesto



claramente un aumento de la actividad de un catalizador basado en la combinación de vanadato de plata y uno o más de los vanadatos de las tierras raras, aun cuando las proporciones de las tierras de cerita en la combinación sean pequeñas en relación con la cantidad de plata. Así, un catalizador con una relación molar de tierra de cerita/plata de, por ejemplo, 1:5, da como resultado una mejora.

El mayor aumento de actividad se consigue si la relación molar de tierra de cerita/plata es de aproximadamente 1:2, pero los catalizadores con una relación molar de 2:1 muestran también una actividad superior que un catalizador a base de vanadato de plata sólo.

Los componentes del catalizador deben mezclarse bien en toda su masa, preferiblemente por medio de una técnica de coprecipitación. Se prefiere aplicar los componentes del catalizador a un soporte, por ejemplo un soporte de alúmina y/o sílice.

En la oxidación del tolueno empleando los catalizadores según la invención, se emplea una cantidad de oxígeno u ozono inferior a la cantidad estequiométrica, para reducir la producción de dióxido de carbono y agua. Se obtiene un resultado óptimo si la relación en volumen de vapor de tolueno/oxígeno es de aproximadamente 2.

Para conseguir una oxidación selectiva, la mezcla gas/vapor ha de contener una proporción considerable de vapor de agua además del tolueno. Las relaciones en volumen de tolueno/vapor de agua de aproximadamente 0,5:1 dan buenos resultados. A relaciones en volumen de tolueno/vapor de agua superiores a 0,5:1, aumenta mucho la formación de subproductos, tales como toluil-benzaldehído y ditoluido, y la formación de dióxido de



carbono. Las relaciones en volumen de tolueno/vapor de agua inferiores a 0,5:1 no tienen efecto perjudicial en la actividad y la selectividad del catalizador, pero en aplicaciones industriales es antieconómico emplear más vapor de agua del necesario.

Las velocidades espaciales de la mezcla de gases que ha de hacerse pasar sobre el catalizador en la oxidación catalítica del tolueno pueden variarse entre amplios límites. A un contenido de tolueno de aproximadamente 10% en volumen en la mezcla gaseosa, pueden emplearse velocidades espaciales de desde 750 a 10.000 vol/vol/hora sin que haya efecto significativo alguno en la actividad y/o selectividad del catalizador. Una velocidad espacial alta tiene generalmente la ventaja de dar una producción diaria superior, incluso cuando el grado de conversión es ligeramente inferior que cuando se emplea una velocidad espacial inferior. La oxidación del tolueno se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 300°C a 450°C, dependiendo la temperatura óptima de la actividad del catalizador.

Los productos obtenidos oxidando tolueno con oxígeno u ozono por medio de un catalizador basado en la combinación de vanadato de plata y uno o más vanadato(s) de tierras de cerita, contienen un elevado tanto por ciento de benzaldehído y ácido benzoico; por ejemplo, el 95% aproximadamente de la cantidad total de aldehídos producidos consta de benzaldehído, mientras que aproximadamente el 80% de los ácidos producidos - a partir del tolueno consta de ácido benzoico. Los productos de oxidación formados se separan de una manera convencional, por ej. por condensación y destilación. El tolueno no convertido, juntamente con el vapor de agua y el oxígeno, pueden ha-



cerse pasar de nuevo después sobre el catalizador.

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención.

Los ejemplos 1 y 2 se refieren al ensayo de un catalizador a base de vanadato de plata o de uno o más de los vanadatos de tierras de cerita, para su empleo en la oxidación de tolueno con oxígeno en fase gaseosa. Los ejemplos 3, 4 y 5 se refieren al ensayo de un catalizador según la invención, es decir un catalizador que contiene ambos vanadatos, el de plata y el de tierra de cerita, como material catalíticamente activo.

10 Ejemplo 1 (No según la invención)

Se preparó una masa de catalizador que constaba de 20% en peso de VO_3Ag y 80% en peso de SiO_2 como soporte para el mismo, poniendo en suspensión SiO_2 en una disolución acuosa de metavanadato amónico, añadiendo una disolución de nitrato de plata a dicha suspensión, separando el precipitado por filtración, y secando y calcinando el precipitado a 450°C .

Se oxidó tolueno con este catalizador haciendo pasar 2 l. de vapor de tolueno, 1 l. de oxígeno, 3 l. de nitrógeno y 12 l. de vapor de agua por hora, sobre 20 ml. del catalizador.

20 La masa de catalizador se mantuvo a 372°C . En estas condiciones, se convirtió el 14% del tolueno.

La composición del tolueno oxidado era 54% de aldehído, 37% de ácido y 9% de dióxido de carbono.

Ejemplo 2 (No según la invención)

25 Se preparó una masa de catalizador que constaba de 20% en peso de $(\text{VO}_3)_3\text{Ce}$ y 80% en peso de SiO_2 como soporte para el mismo, de la forma descrita en el Ejemplo 1, pero empleando nitrato de cerio en lugar de nitrato de plata. La oxidación del



5 tolueno se llevó a cabo en las mismas condiciones experimentales, con la diferencia de que la temperatura de la masa de catalizador se mantuvo a 358°C. En estas condiciones, se convirtió el 7% del tolueno, siendo la composición del tolueno oxidado de 37% de aldehído, 47% de ácido, y 16% de dióxido de carbono.

Ejemplo 3

10 Se preparó una masa de catalizador que constaba de 20% en peso de VO_3Ag , 20% en peso de $(\text{VO}_3)_3\text{Ce}$ y 60% en peso de SiO_2 como soporte para los mismos, añadiendo una disolución de nitrato de plata y una disolución de nitrato de cerio a una suspensión de SiO_2 en solución de metavanadato de amonio, separando el precipitado por filtración, y secando y calcinando el precipitado.

15 Con esta masa de catalizador, en la que la relación molar de $\text{Ag}:\text{Ce}$ era de aproximadamente 2:1, se oxidó tolueno en las condiciones mencionadas en el Ejemplo 1 a una temperatura de 375°C. En estas condiciones, se convirtió el 30% de tolueno, siendo la composición del tolueno oxidado de 43% de aldehído, 46% de ácido y 11% de dióxido de carbono.

20

Ejemplo 4

25 Se obtuvo como en el Ejemplo 3 una masa de catalizador que constaba de 20% en peso de VO_3Ag , 20% en peso de vanadato de didimio, y 60% en peso de SiO_2 como soporte para los mismos, añadiendo disoluciones de nitrato de plata y nitrato de didimio a una suspensión de SiO_2 en metavanadato de amonio, separando el precipitado por filtración, y secando y calcinando el filtrado. La oxidación del tolueno se llevó a cabo bajo las mismas condiciones experimentales del Ejemplo 3, a una temperatura de 375°C. En estas condiciones, se convirtió el 30% del tolueno,

30



siendo la composición del tolueno oxidado de 36% de aldehído, 53% de ácido y 11% de dióxido de carbono.

Ejemplo 5

5 Se obtuvo una masa de catalizador que constaba de 20% en peso de VO_3Ag , 20% en peso de $(\text{VO}_3)_3\text{La}$ y 60% en peso de SiO_2 como soporte para los mismos, con una relación molar de Ag/La de aproximadamente igual a 2:1, de la forma explicada en el Ejemplo 3, excepto en que se empleó una disolución de nitrato de lantano en lugar de una disolución de nitrato de cerio. La mezcla gaseosa de los Ejemplos 3 y 4 se hizo pasar sobre el catalizador a una temperatura de 379°C . En estas condiciones, se convirtió el 23% del tolueno, siendo la composición del tolueno oxidado de 42% de aldehído, 42% de ácido y 16% de dióxido de carbono.

15 Las condiciones de trabajo y los resultados de los procedimientos descritos en los ejemplos, se resumen en la tabla anexa, de la que puede deducirse que con el catalizador perfeccionado puede obtenerse una producción de aldehído y ácido considerablemente más elevada que con un catalizador que solamente contiene como componente activo vanadato de plata, o solamente un vanadato de una tierra rara.



T A B L A

7

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	Volumen de gas por litro de catalizador por hora	Relación en peso de tolueno en VO_3/Ce	Relación en volumen tolueno/vapor de agua	Conversión	Rendimiento de aldehídos (%) (como % de tolueno convertido)	Rendimiento de ácidos	Combustión a CO_2
1	20% en peso de VO_3AG	372	900	2 : 1	1 : 6	14%	54	37	9
	80% en peso de SiO_2								
2	20% en peso de $(\text{VO}_3)_3\text{Ce}$	358	900	2 : 1	1 : 6	7	37	47	16
	80% en peso de SiO_2								
3	20% en peso de VO_3AG	375	900	2 : 1	1 : 6	30	43	46	11
	20% en peso de VO_3Ce								
	60% en peso de SiO_2								
4	20% en peso de VO_3AG	375	900	2 : 1	1 : 6	30	46	53	11
	20% en peso de vanadato de dióxido								
	60% en peso de SiO_2								
5	20% en peso de VO_3AG	379	900	2 : 1	1 : 6	23	42	42	16
	20% en peso de $(\text{VO}_3)_3\text{La}$								
	60% en peso de SiO_2								

■ Ejemplos según la invención

T A B L A

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	Volumen de gas por li- tro de cata- lizador por hora	Relación volumen en volúmenes tolueno / gas	Rel vol lue de
1	20% en peso de VO_3Ag 80% en peso de SiO_2	372	900	2 : 1	1
2	20% en peso de $(\text{VO}_3)_3\text{Ce}$ 80% en peso de SiO_2	358	900	2 : 1	1
3 [■]	20% en peso de VO_3Ag 20% en peso de VO_3Ce 60% en peso de SiO_2	375	900	2 : 1	1
4 [■]	20% en peso de VO_3Ag 20% en peso de vanadato de di- dimio 60% en peso de SiO_2	375	900	2 : 1	1
5 [■]	20% en peso de VO_3Ag 20% en peso de $(\text{VO}_3)_3\text{La}$ 60% en peso de SiO_2	379	900	2 : 1	1

[■] Ejemplos según la invención



Relación en volumen to- lueno/vapor de agua	Conversión	Rendimiento de aldehi- dos (%)	Rendimien- to de áci- dos	Combustión a CO ₂
1 : 6	14%	54	37	9
1 : 6	7	37	47	16
1 : 6	30	43	46	11
1 : 6	30	46	53	11
1 : 6	23	42	42	16



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 12 de Noviembre de 1965, bajo el número 65-14683, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 10 1.- Un procedimiento para la oxidación catalítica en fase gaseosa de tolueno con oxígeno y ozono a benzaldehído y/o ácido benzoico, en el cual la oxidación se lleva a cabo en presencia de una masa de catalizador que contiene vanadato de plata y uno o más vanadato(s) de tierras de cerita.
- 15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la relación molar plata/tierra de cerita en la masa de catalizador queda entre 5:1 y 0,5:1.
- 20 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la masa de catalizador es preparada por coprecipitación de vanadato de plata y uno o más vanadato(s) de tierras de cerita de una solución acuosa de metavanadato amónico.
- 4.- Un procedimiento para la oxidación catalítica en fase gaseosa de tolueno.

14 JUL 1967



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUL. 1967

Alberto de Herrera
Alberto de Herrera

PPR.