

300067



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LAPORTE CHEMICALS LIMITED

RESIDENCIA: Kingsway, LUTON, Bedfordshire, Inglaterra.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION EN FASE DE VAPOR DE UN COMPUESTO HIDROXILADO AL CORRESPONDIENTE COMPUESTO CARBONILICO"

Prioridad: Patente británica n.º 21422/68 del 6-5-1.968

gc.-



1

Este invento se refiere a un procedimiento de oxidación en fase de vapor y en especial a un procedimiento para la oxidación catalítica en fase de vapor de compuestos hidroxilados a los correspondientes compuestos carbonílicos.

5

10

De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento para la oxidación en fase de vapor de un compuesto hidroxilado al correspondiente compuesto carbonílico, que consiste en poner en contacto a temperatura elevada una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y dicho compuesto hidroxilado con un catalizador de oxidación, en cuyo procedimiento el catalizador de oxidación contiene como constituyentes esenciales uno o más metales del Grupo Ib del Sistema Periódico, tales como cobre, plata y oro y uno o más elementos seleccionados entre el Grupo IVb como germanio, estaño y plomo y el grupo Vb como nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto. Es conveniente que por lo menos una parte de cualquiera de los elementos del Grupo IVb se encuentre presente en forma de óxido.

15

20

Preferiblemente, el metal o metales del Grupo Ib es cobre o cobre y plata. El elemento preferido del Grupo IVb es el estaño. El elemento o elementos preferidos del Grupo Vb son fósforo o arsénico o una mezcla de ambos.

25

Un catalizador especialmente adecuado para uso en el procedimiento de este invento contiene como constituyentes esenciales cobre o plata o ambos y uno o más elementos seleccionados entre estaño, fósforo y arsénico.

30

Las mezclas que contienen cobre y fósforo son combinaciones particularmente adecuadas de elementos que pue-



1

den ser utilizadas en el catalizador para el procedimiento del presente invento. De preferencia el catalizador contiene como ingredientes esenciales cobre y fósforo o cobre, fósforo y arsénico o cobre, fósforo y estaño.

5

Otro catalizador preferido contiene cobre y estaño como ingredientes esenciales. Este catalizador, denominado en adelante catalizador de cobre-estaño, contiene preferiblemente hasta 40 % en peso de estaño, y todavía mejor de 1 a 20 %, una parte del cual por lo menos se encuentra presente en forma de óxido de estaño, siendo el resto cobre e impurezas accidentales.

10

15

20

25

30

Una forma conveniente del catalizador de oxidación es una aleación conteniendo todos los constituyentes esenciales del catalizador. No se pretende que el uso del término "aleación" en esta memoria y reivindicaciones excluya las soluciones de compuestos químicos discretos, por ejemplo, fosfuros de cobre, en un metal o metales o las mezclas de varias fases discretas de aleación incluídas con el término "aleación". Es preferible que la aleación se encuentre en forma de torneaduras, tela metálica u otra forma de pequeña superficie específica. Otra forma conveniente del catalizador de oxidación es una mezcla íntima en partículas de los constituyentes esenciales del catalizador, siendo las partículas el propio elemento o, en el caso de los elementos del grupo IVb, adicional o alternativamente, un óxido del elemento o bien aleaciones o compuestos adecuados de los elementos utilizados. Si el catalizador de oxidación contiene un elemento del Grupo IVb, puede ser conveniente mezclar un óxido del mismo, en



1 forma de partículas, con las partículas que contienen los  
constituyentes esenciales restantes del catalizador. Alter-  
nativamente, puede ser conveniente oxidar la superficie de  
la aleación o el elemento o aleación en partículas para  
5 formar el óxido metálico. En este caso, la oxidación pue-  
de ser realizada convenientemente poniendo en contacto la  
aleación o el elemento con un gas conteniendo oxígeno, a  
temperatura elevada. Si se desea, la mezcla gaseosa que  
contiene oxígeno y el citado compuesto hidroxilado pueden  
10 constituir el gas que contiene oxígeno y la oxidación de la  
aleación de cobre-estaño puede ser realizada en las con-  
diciones del proceso empleadas para la oxidación del com-  
puesto hidroxilado. Alternativamente, el gas que contiene  
oxígeno puede ser aire que se pone en contacto con la alea-  
15 ción de cobre-estaño a una temperatura inferior al punto  
de fusión o de sinterización de la aleación, que es conve-  
niente que se encuentre dentro del intervalo comprendido  
entre 400° y 550°C y preferiblemente entre 450° y 500°C,  
20 durante un periodo de 1 a 6 horas. Se considera que la  
oxidación de la aleación o del elemento también puede ser  
efectuada mediante el uso de otros agentes oxidantes capa-  
ces de oxidar adecuadamente al elemento sobre la superfi-  
cie de la aleación. Por ejemplo, el catalizador de cobre-  
25 estaño puede ser obtenido por oxidación parcial de una  
aleación de cobre-estaño con ácido nítrico.

Si se desea, el catalizador puede ser colocado so-  
bre un material inorgánico de soporte, por ejemplo piedra  
pómez o alúmina.

30 El catalizador de cobre-estaño puede ser obtenido



1 convenientemente oxidando una aleación de cobre-estaño, con  
teniendo preferiblemente hasta 40 % en peso de estaño, y  
todavía mejor de 1 a 20 %, siendo el resto cobre e impure-  
zas accidentales, en las condiciones en que se forme óxido  
5 de estaño sobre la superficie de la aleación.

Un catalizador conteniendo cobre y fósforo, solos  
o con otros elementos, puede ser fabricado convenientemen-  
te empleando fosfuro de cobre, ya sea en forma de partícu-  
las o como un ingrediente utilizado para preparar una alea-  
10 ción. Es conveniente que el catalizador de oxidación sea  
una aleación de cobre-fósforo conteniendo hasta el 15 % en  
peso de fósforo, y preferiblemente de 1 a 5 % en peso, sien-  
do el resto cobre e impurezas accidentales. Este cataliza-  
dor se obtiene adecuadamente aleando la cantidad requeri-  
15 da de fosfuro de cobre con un cobre de gran pureza.

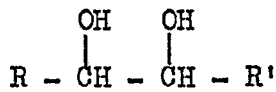
De preferencia, un catalizador de este tipo con-  
tiene además una pequeña cantidad, por ejemplo entre 0,01 %  
y 5 % y todavía mejor entre 0,1 y 0,5 % en peso, de arsé-  
20 nico. Alternativa o adicionalmente, este catalizador de  
cobre-fósforo contiene plata, en una proporción comprendida  
entre 1 % y 99 % en peso. A las concentraciones más altas  
de plata, la presencia de cobre favorece la disolución del  
fósforo en la plata, ya que el fósforo es muy difícil de  
25 disolver en la plata pura.

El procedimiento del invento es especialmente ade-  
cuado a la oxidación de dioles a los compuestos dicarboní-  
licos correspondientes, especialmente de dioles alifáticos  
de fórmula general:

30



1



5

donde R y R', que pueden ser iguales o diferentes, representan hidrógeno o un grupo alquilo conteniendo hasta 3 átomos de carbono; como ejemplos de estos dioles se pueden citar los siguientes: etilenglicol, propilenglicol y butano-2,3-diol y los dioles alicíclicos, por ejemplo ciclohexano-1,2-diol.

10

El procedimiento de este invento se considera aplicable a la oxidación de otros compuestos hidroxilados a los correspondientes compuestos carbonílicos, siendo ejemplos de estos compuestos hidroxilados los alcoholes alifáticos, especialmente los que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, los alcoholes alicíclicos como ciclohexanol y los alcoholes aromáticos como alcohol bencílico.

15

En el procedimiento del invento, la relación molar de oxígeno a compuesto hidroxilado en la mezcla gaseosa no debe ser mayor de 4:1 y preferiblemente debe ser alrededor de 1,3:1.

20

De preferencia la mezcla gaseosa contiene un gas diluyente, por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua u otro gas, que sea preferiblemente inerte frente a las sustancias reaccionantes y a los productos en las condiciones de la reacción. Una relación molar adecuada de gas diluyente a oxígeno es la comprendida entre 5:1 y 200:1, preferiblemente entre 20:1 y 100:1 y todavía mejor entre 40:1 y 80:1, siendo el intervalo preferido el comprendido entre 40:1 y 60:1. La mezcla de gas diluyente y producto de reacción, después de haber separado de la misma

25

30



1 los productos fácilmente condensables, se denominará en adelante "gas reciclado".

5 El oxígeno o el gas que contiene oxígeno pueden ser introducidos en uno o más puntos adecuados distanciados a lo largo del reactor en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación.

10 Puede emplearse una temperatura de reacción comprendida entre 180° y 600°C, preferiblemente entre 300° y 450°C. La temperatura de reacción óptima para una operación particular dependerá de la reactividad del compuesto hidroxilado y de las condiciones de operación seleccionadas, especialmente del tiempo de contacto establecido entre la mezcla gaseosa y el catalizador de oxidación. En general, cuanto más corto sea el tiempo de contacto establecido, mayor será la temperatura óptima de reacción.

15 Los tiempos de contacto adecuados oscilan entre 0,1 y 20 segundos y los tiempos de contacto preferidos están comprendidos entre 1 y 5 segundos.

20 Como se ha establecido, el procedimiento del invento es especialmente aplicable a la oxidación de dioles a los correspondientes compuestos dicarbonílicos. En esta aplicación, el invento permite obtener grandes rendimientos de estos compuestos con rendimientos relativamente bajos de subproductos hidroxicarbonílicos.

25 Así, por ejemplo, cuando el compuesto hidroxilado es etilenglicol, mediante el procedimiento del invento se obtiene glioxal en cantidad superior al 70 %, con cantidades insignificantes del subproducto aldehído glicólico.

30 En la manufactura de glioxal a partir de etilen-



1 glicol, la conversión incompleta de etilenglicol en produc-  
tos de oxidación y etilenglicol constituye una impureza in-  
deseable en el glioxal resultante. Para evitar concentra-  
ciones demasiado elevadas de etilenglicol, ha sido neces-  
5 rio hasta ahora utilizar unas condiciones de oxidación que  
dieran altos grados de conversión de etilenglicol en pro-  
ductos de oxidación, preferiblemente conversiones próximas  
al 100 %. En general, sin embargo, cuando la conversión de  
etilenglicol se aproxima a 100 %, el rendimiento de glioxal  
10 disminuye, con el resultado de que a conversiones muy al-  
tas de etilenglicol el rendimiento global de glioxal puede  
ser indeseablemente bajo. En el procedimiento que utiliza  
el catalizador del presente invento se obtienen grandes  
rendimientos de glioxal con altos grados de conversión de  
15 etilenglicol. No obstante, otra característica del invento  
proporciona un procedimiento para separar, si se desea, el  
etilenglicol del glioxal.

De acuerdo con esta característica, se proporciona  
un procedimiento de preparación de una solución acuosa de  
20 glioxal a partir de los gases de reacción calientes que  
contienen glioxal y etilenglicol sin reaccionar y obteni-  
dos en una zona de oxidación en la que el etilenglicol es  
oxidado en fase de vapor, cuyo procedimiento consiste en  
enfriar los gases de reacción a una temperatura inferior al  
25 punto de condensación del etilenglicol pero superior al pun-  
to de condensación del glioxal para que en dichos gases  
de reacción se condense el etilenglicol, separar el material  
condensado así obtenido y formar una solución acuosa de  
glioxal a partir de los gases de reacción residuales que  
30 contienen glioxal.



1           La temperatura óptima a la que un sistema particu-  
lar de gases de reacción debe ser enfriado para conseguir  
la máxima condensación de etilenglicol compatible con una  
condensación mínima de glioxal puede ser determinada expe-  
5           rimentalmente. Con fines ilustrativos, podemos mencionar  
que cuando se emplea como alimentación una mezcla de eti-  
lenglicol, oxígeno, nitrógeno y agua, en las proporciones  
molares aproximadas de 1:1,2:50:1,2 respectivamente, en la  
zona de oxidación de etilenglicol, se encuentra que la tem-  
10           peratura preferida de enfriamiento de los gases de reacción  
para conseguir la máxima condensación de etilenglicol es la  
de 50°C.

          Se ha encontrado que durante la condensación, el  
etilenglicol disuelve una cantidad aproximadamente equiva-  
15           lente de glioxal en fase de vapor con el que reacciona pa-  
ra formar 2,3-dihidroxi-dioxano. Como este compuesto tiene  
una presión de vapor inferior a la del etilenglicol, la  
formación de este dioxano facilita la eliminación de etilen-  
glicol de la fase de vapor. Además de 2,3-dihidroxi-dioxano,  
20           el material condensado obtenido al enfriar los gases de reacción para  
realizar la condensación de etilenglicol puede contener  
cantidades variables de otras impurezas de elevado punto de  
ebullición que pueden encontrarse presentes en los gases  
de reacción, por ejemplo aldehidoglicólico, ácido glicólico  
25           y constituyentes coloreados de elevado punto de ebullición.  
Por lo tanto, cualquier aldehído glicólico puede ser separa-  
do eficazmente con el etilenglicol y la concentración de  
cualquier ácido glicólico o constituyente coloreado de ele-  
vado punto de ebullición en los gases de reacción puede ser  
30           reducida notablemente.



1 Una solución acuosa de glioxal producida por el  
procedimiento de este invento, haya sido tratada o no por  
enfriamiento de los gases de reacción a una temperatura in-  
ferior al punto de condensación del etilenglicol pero supe-  
5 rior al punto de condensación del glioxal, puede contener  
una pequeña cantidad de formaldehído que es indeseable en  
la solución de glioxal. Este puede ser eliminado purgando  
la solución acuosa de glioxal a temperatura elevada, conve-  
nientemente entre 90°C y 140°C y preferiblemente entre 90°C  
10 y 105°C, empleando un gas. El gas puede ser, por ejemplo,  
vapor de agua o bien una mezcla de vapor de agua y nitróge-  
no. Es conveniente que el gas sea un gas reciclado o una  
mezcla de gas reciclado con vapor de agua.

15 La solución acuosa de glioxal también puede conte-  
ner impurezas ácidas orgánicas. Estas pueden ser separadas  
convenientemente, de preferencia después de haber purgado  
la solución acuosa con el gas, poniendo en contacto dicha  
solución acuosa con una resina cambiadora de anión débilmen-  
te básica en la forma de base libre.

20 Adecuadamente, la resina cambiadora de anión dé-  
bilmente básica en forma de base libre es una resina que  
contiene sustituyentes amina terciaria como, por ejemplo,  
la resina cambiadora de ión existente en el mercado con el  
nombre comercial de Amberlite (marca registrada) IRA-93.

25 Preferiblemente la resina cambiadora de anión dé-  
bilmente básica es una resina macro-reticular. El Amberlite  
IRA-93 en el que los sustituyentes amina terciaria están  
dentro de una matriz de estireno-divinilbenceno con una  
gran superficie específica y un gran volumen de poros, es  
30 un ejemplo de una resina de este tipo.



1           Hasta ahora, se ha supuesto siempre que las resi-  
nas cambiadoras de anión básicas en una forma distinta a la  
forma de sal, provocaban en el glioxal en solución una reac-  
ción del tipo Cannizzaro y que esta reacción daba lugar a  
5           la pérdida de una considerable proporción del glioxal en la  
solución acuosa. Contrariamente a lo esperado, se ha encon-  
trado ahora que mediante el procedimiento de este invento  
no se produce ninguna pérdida significativa de glioxal. Des-  
pués del contacto con la resina cambiadora de anión débil-  
10           mente básica, se han obtenido recuperaciones del glioxal del  
orden de 99 %.

          También se ha encontrado que, además de eliminar  
las impurezas ácidas orgánicas, las resinas cambiadoras del  
invento, especialmente las resinas macro-reticulares, eli-  
minan las impurezas coloreadas y también las impurezas que  
15           se colorean cuando se dejan en reposo o se calienta.

          En la puesta en práctica del invento, se prefiere  
utilizar soluciones acuosas que contengan menos del 50 %  
en peso de glioxal. A concentraciones superiores al 50 %,   
20           la solución se vuelve bastante viscosa y la velocidad de  
eliminación de los ácidos orgánicos disminuye.

          Las impurezas ácidas orgánicas presentes en la so-  
lución acuosa del glioxal obtenido de esta forma pueden  
ser, típicamente, ácido fórmico, ácido glicólico y ácido  
25           glioxílico.

          La resina cambiadora de anión débilmente básica pue-  
de ser regenerada, cuando está agotada, empleando una solu-  
ción acuosa alcalina en la forma conocida.

          El glioxal producido por el procedimiento de este  
30           invento es especialmente adecuado para su conversión en la



1 monoureína de glioxal, 4,5-dihidroxi-2-cetoimidazolidina  
y en los derivados 1- y 1,3-metilol de la misma y en de-  
rivados de estos compuestos. Como el glioxal así producido  
5 contiene ciertas impurezas, por ejemplo aldehído glicólico,  
en menor proporción que en algunos otros procesos propues-  
tos hasta ahora en los que se emplean otros catalizadores,  
la 4,5-dihidroxi-2-cetoimidazolidina y los 1- y 1,3-metilol-  
derivados de la misma y los derivados de estos compuestos  
10 pueden ser preparados con una cantidad de impurezas corres-  
pondientemente menor.

La 4,5-dihidroxi-2-cetoimidazolidina, sus 1- y 1,3-  
metilol-derivados y los derivados de estos, por ejemplo los  
derivados O-alquílicos, pueden ser utilizados para impreg-  
nar fibras celulósicas, por ejemplo algodón y rayón. La im-  
15 pregnación puede realizarse en cualquier momento de la manu-  
factura de prendas de vestir o artículos textiles, incluí-  
dos el material o el hilo, el tejido a granel o cortado y  
la prenda realizada. Puede impregnarse cualquier fibra ce-  
lulósica y no se excluyen las mezclas de fibras celulósicas  
20 con fibras no celulósicas, por ejemplo poliésteres y poli-  
amidas.

Cuando las fibras impregnadas se encuentran en for-  
ma de prendas de vestir o de artículos textiles pueden ser  
curadas, utilizando un catalizador que se impregna conve-  
25 nientemente en las fibras con la 4,5-dihidroxi-2-cetoimi-  
dazolidina. El curado se realiza normalmente a temperatura  
elevada, en general inferior a unos 240°C. La prenda o el  
artículo textil curado retiene cualquier pliegue que se en-  
contrara en los mismos durante el curado. Las prendas o ar-  
30 tículos textiles curados pueden ser lavados fácilmente con-



1 servando sus pliegues o su acabado liso. Esto es conocido  
como acabado de "plisado permanente" o de "mantenimiento  
sencillo".

5 Las 4,5-dihidroxi-2-cetoimidazolidinas se obtienen  
a partir de glioxal y urea mezclando soluciones de glioxal  
y urea a un pH adecuado. A valores bajos del pH, el produc-  
to es 2-ceto-4,5-ureilimidazolidina. Este producto no se  
polimeriza por sí mismo, pero sus N-metilol-derivados se  
10 polimerizan al curar, dando un polímero que se decolora fá-  
cilmente. A valores elevados del pH, se forman otros pro-  
ductos que se decoloran rápidamente. Como regla general, es  
adecuado un pH comprendido entre 3 y 9.

15 Si la reacción para formar la 4,5-dihidroxi-2-ceto-  
imidazolina se lleva a cabo en presencia de formaldehído,  
el producto será 4,5-dihidroxi-2-ceto-1-metilolimidazolina  
o 4,5-dihidroxi-2-ceto-1,3-dimetilolimidazolina o una mez-  
cla de ambos. Si además se encuentra presente un alcohol in-  
ferior, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, los pro-  
ductos serán los O-alquilmetilol-derivados. En este caso,  
20 es conveniente utilizar un alcohol inferior como disolven-  
te o por lo menos una proporción importante del disolvente  
en el que producir la 4,5-dihidroxi-2-cetoimidazolidina.

25 El invento será ahora ilustrado mediante los si-  
guientes ejemplos no limitativos.

30 En cada uno de los ejemplos relativos al proceso  
de oxidación, a menos que se indique lo contrario, se uti-  
liza un reactor en forma de tubo de vidrio de 61 cm de lon-  
gitud y 3,8 cm de diámetro. El reactor se calienta eléctri-  
camente a lo largo de su longitud de forma diferencial y se



1 rellena con el catalizador de oxidación especificado. En  
2 todos los ejemplos, el máximo del gradiente de temperatura  
3 a lo largo del reactor en condiciones de operación estacion-  
4 naria es el que se mide y registra como temperatura de reac-  
5 ción.

Los términos dados en la columna de la izquierda de  
la Tabla I tienen el significado indicado en la columna de  
la derecha de dicha tabla en los encabezamientos de las  
Tablas 2 y 3 posteriores.

10

TABLA I

Catalizador	En todos los casos se da como % en peso de la composición de los elementos utilizados.
Temperatura	Temperatura máxima en el reactor en °C.
15 Relación de reactivos	Relación molar entre las sustancias reaccionantes y gases diluyentes, en el siguiente orden: diol:O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O.
Conversión	% de diol oxidado
Rendimiento	% de diol oxidado que forma el producto establecido, calculado en moles
20 Caudal	Velocidad de paso de las sustancias reaccionantes a través del reactor expresada en litros/minuto a 20°C y a la presión atmosférica.
Nada	No se detecta ningún compuesto.

20

EJEMPLO 1

25

Este ejemplo ilustra el procedimiento del invento  
aplicado a la oxidación de etilenglicol a glioxal, utilizando  
un catalizador de oxidación obtenido por oxidación de  
una aleación de cobre-estaño, de cobre-estaño-fósforo o  
de cobre-fósforo de la composición indicada.

30

Las condiciones empleadas y los resultados obteni-



1 dos en una serie de pruebas están indicados en la Tabla II.

5 En la prueba 2, la aleación indicada es un material comercial en forma de espirales de rejilla de 30 mallas con una longitud de 1,2 cm y un diámetro de 0,6 a 1,0 cm. En otras pruebas, la aleación se encuentra en forma de torneaduras y se prepara combinando las cantidades requeridas de estaño, cobre y, en el caso de las aleaciones que contienen fósforo, fosforo de cobre. Tanto el componente cobre como el componente estaño son de una pureza superior al 99,99 %.

10 En todas las pruebas, la superficie de la aleación indicada es activada mediante un tratamiento de oxidación en las condiciones empleadas posteriormente para la oxidación del etilenglicol, con la excepción de que durante la operación de activación no se encuentra presente el etilenglicol. La actividad del catalizador alcanza un valor máximo al cabo de 2 a 3 horas en el caso de las aleaciones que contienen fósforo y al cabo de 40 a 60 horas cuando el fósforo se encuentra ausente y después permanece prácticamente constante. En la prueba 2 no se ha producido ninguna reducción en la actividad del catalizador después de 320 horas de producción de glioxal. El examen con rayos X de los catalizadores que contienen estaño en su estado activado demuestra que en la superficie del catalizador se encuentra presente dióxido de estaño. Los rendimientos y conversiones dados en la Tabla II son los obtenidos con un catalizador totalmente activado.

30



TABLA II

Prueba Nº	Catalizador		Relación de reactivos	Caudal	Tempera- tura	Conversión	Rendimiento (CHO) <sub>2</sub>	Rendimiento CHO·CH <sub>2</sub> OH
	Cu	Sn						
1	95	5	-	13,5	365	85	53	18
2	94,8	4,8	0,2	11,7	375	85	75	< 1
3	80	20	0,01	10,6	360	92	55	11
4	94,1	4,9	1,0	9,0	400	100	61	Nada
5	97,5	2,5	-	12,5	370	83	45	15
7	98,6	-	1,4	12,2	392	89	76	Nada
8	98,6	-	1,4	13,3	430	97	62	Nada
9	98,6	-	1,4	13,2	457	100	55	Nada
10	97,7	-	2,3	12,0	421	96	72	Nada
11	97,7	-	2,3	11,7	418	98	70	Nada
12	97,7	-	2,3	12,2	420	100	60	Nada

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA II

Prueba Nº	Catalizador			Relación de reactivos	Caudal	Tempera tura	Co
	Cu	Sn	P				
1	95	5	-	1,0:1,2:50:1,1	13,5	365	
5	2	94,8	4,8	0,2	1,0:1,2:45:1,1	11,7	375
	3	80	20	0,01	1,0:1,3:59:1,1	10,6	360
	4	94,1	4,9	1,0	1,0:1,3:59:1,1	9,0	400
	5	97,5	2,5	-	1,0:1,3:47:1,1	12,5	370
	7	98,6	-	1,4	1,0:1,2:47:1,1	12,2	392
10	8	98,6	-	1,4	1,0:1,6:53:1,1	13,3	430
	9	98,6	-	1,4	1,0:1,4:44:1,1	13,2	457
	10	97,7	-	2,3	1,0:1,2:46:1,1	12,0	421
	11	97,7	-	2,3	1,0:1,1:43:1,1	11,7	418
	12	97,7	-	2,3	1,0:1,2:39:1,1	12,2	420

15

20

25

30

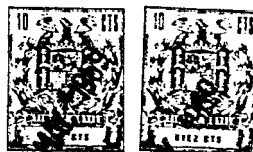


TABLA II

<u>Relación de reactivos</u>	<u>Caudal</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Conversión</u>	<u>Rendimiento (CHO)<sub>2</sub></u>	<u>Rendimiento CHO.CH<sub>2</sub>OH</u>
1,2:50:1,1	13,5	365	85	53	18
1,2:45:1,1	11,7	375	85	75	< 1
1,3:59:1,1	10,6	360	92	55	11
1,3:59:1,1	9,0	400	100	61	Nada
1,3:47:1,1	12,5	370	83	45	15
1,2:47:1,1	12,2	392	89	76	Nada
1,6:53:1,1	13,3	430	97	62	Nada
1,4:44:1,1	13,2	457	100	55	Nada
1,2:46:1,1	12,0	421	96	72	Nada
1,1:43:1,1	11,7	418	98	70	Nada
1,2:39:1,1	12,2	420	100	60	Nada



1            En todas las pruebas se vaporiza una solución al  
75 % en peso de etilenglicol en agua, se calienta previa-  
mente a unos 220°C, se mezcla con una mezcla de oxígeno  
5            y nitrógeno también precalentada a 220°C y la mezcla gaseo-  
sa resultante se pasa al caudal indicado a través del reac-  
tor caliente que contiene el catalizador de oxidación. El  
objeto fundamental del agua en la mezcla gaseosa es facili-  
tar la manipulación de la solución del producto que de otra  
forma sería viscosa.

10           Los gases de reacción que salen del reactor se en-  
frían inmediatamente pasándolos a través de dos condensado-  
res enfriados con agua y los productos condensados se ana-  
lizan.

#### EJEMPLO 2

15           En este ejemplo, el catalizador de oxidación es una  
mezcla de polvo de cobre y óxido de cinc soportado sobre  
piedra pómez y el compuesto hidroxilado es etilenglicol.

20           El catalizador de oxidación se prepara mezclando  
600 cm<sup>3</sup> de piedra pómez, con un tamaño comprendido entre  
el de los tamices de mallas de 2 mm y 0,75 mm, con acetona  
para formar una suspensión y después se añaden a la suspen-  
sión agitada 90 g de polvo de cobre pasados a través de un  
tamiz de 0,075 mm y 5,7 g de óxido de cinc. La suspensión  
25           de catalizador se calienta en un baño de agua para elimi-  
nar la acetona y el catalizador con soporte seco resultan-  
te se introduce en el reactor. Se vaporiza una solución  
al 75 % en peso de etilenglicol en agua, se precalienta a  
200°C y se mezcla con una mezcla de oxígeno y nitrógeno  
30           precalentada análogamente a 280°C para dar una mezcla ga-



1 seosa con una relación molar de etilenglicol:oxígeno:ni-  
trógeno:agua de 1,0:1,1:52:1,1. Esta mezcla gaseosa se pa-  
sa al reactor caliente, relleno con el catalizador antes  
5 indicado, a razón de 9,4 litros por minuto, calculados a  
20°C. No se observa periodo alguno de inducción. La tem-  
peratura de reacción es de 380°C.

La conversión de etilenglicol en productos de oxi-  
dación es del 79 % y los rendimientos molares de glicoxal  
y aldehído glicólico, calculado sobre el etilenglicol que  
10 ha reaccionado, ascienden a 46 % y 14 % respectivamente.

### EJEMPLO 3

Se trata aquí de un ejemplo comparativo en el que  
el etilenglicol es oxidado en condiciones similares a las  
15 empleadas en el Ejemplo 1, a excepción de que el cataliza-  
dor es de cobre puro.

El catalizador es una rejilla de cobre con un tama-  
ño de malla de 0,75 mm en forma de espirales de una lon-  
gitud de 1,2 cm y un diámetro comprendido entre 0,6 y 1,0  
20 cm. La pureza del cobre es 99,95 %. El aparato y el proce-  
dimiento empleados son prácticamente los descritos en el  
Ejemplo 1.

Las proporciones molares de etilenglicol:oxígeno:ni-  
trógeno:agua en la mezcla gaseosa son de 1,0:1,7:57:1,1 y  
25 esta mezcla gaseosa se pasa a través del reactor caliente  
que contiene el catalizador de cobre a una velocidad de  
5,2 litros por minuto, calculada a 20°C. La temperatura de  
reacción es de 305°C.

Se obtiene una conversión de etilenglicol en pro-  
ductos de oxidación del 89 %, con rendimientos molares de  
30



1 glioxal y aldehído glicólico del 31 % y 38 % respectiva-  
mente, calculados sobre el etilenglicol que ha reacciona-  
do.

5 Se observará que, en comparación con un catalizador  
de cobre puro, la mezcla de polvo de cobre y óxido de cinc  
ilustrada en el Ejemplo 2, da un rendimiento mayor de gli-  
oxal y un rendimiento menor del subproducto aldehído gli-  
cólico.

10 Además, cuando se añaden estaño y especialmente fós-  
foro al cobre, pueden obtenerse de la oxidación resultante  
unos rendimientos de glioxal superiores al 70 % con canti-  
dades insignificantes del subproducto aldehído glicólico,  
como ilustra el Ejemplo 1.

#### EJEMPLO 4

15 Este ejemplo ilustra el empleo de varios cataliza-  
dores en el procedimiento del invento. El proceso se rea-  
liza en la forma descrita en el Ejemplo 1. Todos los cata-  
lizadores se encuentran en forma de torneaduras, excepto  
en los casos indicados.

20 La aleación de cobre/aluminio/fósforo se prepara de  
la siguiente forma: se mezclan íntimamente 650 g de polvo  
de cobre, 20 g de polvo de aluminio y 10 g de nitruro de  
aluminio en un crisol de sílice fundida y se introduce en  
25 un horno de mufla a 1250°, durante 10 horas. Se produce un  
pequeño lingote al enfriar el crisol a la temperatura am-  
biente y el lingote final se obtiene repitiendo los proce-  
sos de calefacción y enfriamiento. El lingote final se tor-  
nea en el torno para producir limaduras que se utilizan co-  
30 mo catalizador.



1

Los resultados con los diversos catalizadores se encuentran en la Tabla III.

5

10

15

20

25

30

TABLA III

Catalizador	Temp.	Caudal	Relación de reactivos	Conversión (CHO) <sub>2</sub>	Rendimiento						
					CHO	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH.COOH	HCHO	CO <sub>2</sub>	CO	
5	Ag - rejilla pura (comparativo)	373	4,8	1,0:1,3:56:1,1	69,9	16	2	1	59		
		269	3,4	1,0:1,0:38:1,1	51,1	18	1	1	43		
	Ag/P	430	11,5	1,0:4,0:53:1,1	50,4	1	1	1	12		
		450	15,1	1,0:2,1:53:1,1	98,6	4	1	1	12		
		448	16,2	1,0:3,1:56:1,1	59,2	2	2	2	16		
		463	13,7	1,0:1,2:56:1,1	96,2	nada	1	1	10		
	10	Ag/Cu/P	442	13,8	1,0:1,3:62:1,1	59,5	nada	1	1	29	
			480	13,3	1,0:1,2:54:1,1	97,7	nada	1	1	14	
		Ag/Cu/P	461	13,3	1,0:1,3:62:1,1	59,3	nada	2	2	15	
			465	13,7	1,0:1,1:51:1,1	98,4	nada	1	1	14	
Ag/Cu/P		485	13,5	1,0:1,2:49:1,1	99,7	nada	1	1	15		
		397	14,4	1,0:1,5:55:1,1	90,5	2	2	2	16		
15	Cu/Sb	420	14,9	1,0:1,9:58:1,1	98,6	nada	2	2	26		
		445	14,5	1,0:1,5:59:1,1	100	nada	1	1	32		
	Cu/As	450	15,9	1:1,6:63:1,1	100	8	1	1	42		
		465	15,9	1:2,8:52:1,1	96,7	<2	1	1	14		
	Cu/Sb	475	13,9	1:1,7:56:1,1	100	<2	1	1	40		
		428	15,3	1:1,5:61:1,1	98,2	6	1	1	30		
	20	Cu/Sb	420	10,6	1:1,8:65:1,1	85,3	3	1	1	60	
			415	16,0	1:1,3:57:1,1	99,1	<1	1	1	17	
		Cu/Sb	415	16,3	1:1,5:58:1,1	100	<1	1	1	32	
			460	17,2	1:1,6:57:1,1	98,3	9	1	1	39	
25	Cu/Al	460	18,2	1:1,9:63:1,1	96,7	7	1	1	45		
		400	16,8	1:1,2:58:1,1	92,7	21	1	1	43		
	Cu/Al/P	416	15,0	1:1,3:59:1,1	100	<1	1	1	31	10	
		410	14,9	1:1,2:59:1,1	99,7	<1	1	1	28	13	
Cu/Al/Ti	390	15,3	1:1,2:61:1,1	99,1	<1	1	1	22	10		
	375	15,6	1:1,2:62:1,1	95,5	<1	1	1	23	5		
30	Cu/Al/Ti	360	11,9	1:1,5:75:1,1	98,5	2	1	1	47	1	
		338	10,1	1:1,5:63:1,1	98,8	3	1	1	41	1	
	425	9,1	1:1,9:75:1,1	99,0	31	1	1	65	1		



TABLA III

	Catalizador	Temp.	Caudal	Relación de reactivos	Conversión	(CHO) <sub>2</sub>	CHO.C
5	Ag - rejilla pura (comparativo)	373	4,8	1,0:1,3:56:1,1	69,9	26	16
		269	3,4	1,0:1,0:38:1,1	91,1	32	18
	Ag/P 99,86/0,14	430	11,5	1,0:4,0:93:1,1	90,4	70	1
		450	15,1	1,0:2,1:53:1,1	98,6	69	4
		448	16,2	1,0:3,1:56:1,1	99,2	64	2
	Ag/Cu/P 89,3/9,9/0,78	463	13,7	1,0:1,2:56:1,1	96,2	70	na
		442	13,8	1,0:1,3:62:1,1	99,5	65	na
10	Ag/Cu/P 79/19,8/1,2	480	13,3	1,0:1,2:54:1,1	97,7	66	na
		461	13,3	1,0:1,3:62:1,1	99,3	68	na
	Ag/Cu/P 78,2/19,6/2,2	465	13,7	1,0:1,1:51:1,1	98,4	60	na
		485	13,5	1,0:1,2:49:1,1	99,7	55	na
	Ag/Cu/P 9,9/88,6/1,5	397	14,4	1,0:1,5:55:1,1	90,5	72	2
		420	14,9	1,0:1,9:58:1,1	98,6	71	na
		445	14,5	1,0:1,5:59:1,1	100	60	na
15	Cu/As 99,6/0,4	450	15,9	1:1,6:63:1,1	100	57	8
	Cu/Sb 99,0/1,0	465	15,9	1:2,8:52:1,1	96,7	74	< 2
		475	13,9	1:1,7:56:1,1	100	55	< 2
	Cu/Sb 97,7/2,3	428	15,3	1:1,5:61:1,1	98,2	55	6
20	Cu/Bi 99,2/0,8	420	10,6	1:1,8:65:1,1	85,3	33	3
	99,0/0,8/0,2 Cu/P/As	415	16,0	1:1,3:57:1,1	99,1	66	< 1
		415	16,3	1:1,5:58:1,1	100	64	< 1
	Cu/Al 95,1/4,3 comparativo	460	17,2	1:1,6:57:1,1	98,3	43	9
		460	18,5	1:1,9:63:1,1	96,7	26	7
		400	16,8	1:1,2:58:1,1	92,7	39	21
25	Cu/Au/P 94/5/1	418	15,0	1:1,3:59:1,1	100	51	< 1
		410	14,9	1:1,2:59:1,1	99,7	56	< 1
		390	15,3	1:1,2:61:1,1	99,1	57	< 1
		375	15,6	1:1,2:62:1,1	95,5	60	< 1
	Cu/Al/N	380	11,9	1:1,5:75:1,1	98,5	47	2
		338	10,1	1:1,5:63:1,1	98,9	41	3
		425	9,1	1:1,9:75:1,1	99,0	31	1



26 MAY 1969

TABLA III

Rendimiento

Composición de reactivos	Conversión	(CHO) <sub>2</sub>	Rendimiento				CO <sub>2</sub>	CO
			CHO.CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH.COOH	HCHO			
1,3:56:1,1	69,9	26	16	2	-	59		
1,0:38:1,1	91,1	32	18	1	-	43		
4,0:93:1,1	90,4	70	1	1	3	12		
2,1:53:1,1	98,6	69	4	1	2	12		
3,1:56:1,1	99,2	64	2	2	2	16		
1,2:56:1,1	96,2	70	nada	1	5	10		
1,3:62:1,1	99,5	65	nada	1	4	29		
1,2:54:1,1	97,7	66	nada	1	4	14		
1,3:62:1,1	99,3	68	nada	2	8	15		
1,1:51:1,1	98,4	60	nada	1	8	14		
1,2:49:1,1	99,7	55	nada	1	10	15		
1,5:55:1,1	90,5	72	2	2	2	16		
1,9:58:1,1	98,6	71	nada	2	3	26		
1,5:59:1,1	100	60	nada	1	4	32		
5:63:1,1	100	57	8	1	1	42		
3:52:1,1	96,7	74	<2	1	<1	14		
7:56:1,1	100	55	<2	1	1	40		
5:61:1,1	98,2	55	6	1	<1	30		
3:65:1,1	85,3	33	3	1	5	60		
3:57:1,1	99,1	66	<1	1	3	17	-	
5:58:1,1	100	64	<1	1	3	32	-	
6:57:1,1	98,3	43	9	1	1	39	-	
9:63:1,1	96,7	26	7	1	1	45	-	
2:58:1,1	92,7	39	21	1	<1	43	-	
3:59:1,1	100	51	<1	1	3	31	10	
2:59:1,1	99,7	56	<1	1	1	28	13	
2:61:1,1	99,1	57	<1	1	4	32	10	
2:62:1,1	95,5	60	<1	1	3	23	5	
5:75:1,1	98,5	47	2	1	<1	31	-	
5:63:1,1	98,9	41	3	1	1	47	-	
9:75:1,1	99,0	31	1	1	1	65	-	



EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra el uso del procedimiento de este invento en una pequeña planta continua.

Se introduce etilen-glicol en un vaporizador calentado eléctricamente donde se mezcla con aire y gas reciclado para dar una mezcla cuya composición molar de glicol:oxígeno:diluyente inerte es de 1:1,25:100. Esta mezcla se pasa después al reactor que se ha rellenado con torneaduras cuya composición es 97,7 % de cobre y 2,3 % de fósforo. A lo largo del tubo existe un gradiente de temperatura y la temperatura máxima es de 386°C. Los gases calientes que salen del reactor se pasan a una sección de enfriamiento brusco con líquido. La solución de enfriamiento brusco es una solución de glioxal crudo que se recicla de forma continua desde el depósito de recogida principal. La solución cruda recogida en el depósito principal contiene aproximadamente 41 % de glioxal, 1 % de ácido orgánico (principalmente glicólico), 3 % de formaldehído y menos de 0,8 % de etilenglicol, estando constituido el resto por agua principalmente. El rendimiento de glioxal es de 66 %, calculado sobre el glicol oxidado. A continuación la solución de glioxal crudo se pasa por una columna de separación de formaldehído, mientras que el gas reciclado y el vapor de agua a presión media ascienden por la columna. El contenido del separador de formaldehído se mantiene a una temperatura de 105°C.

La solución exenta de formaldehído (conteniendo menos del 0,1 % de este compuesto) se pasa a continuación a través de una columna cambiadora de ión que contiene la resina cambiadora de anión Amberlite IRA-93, en forma de



1 base libre. Finalmente, la solución diluída de glioxal  
puro se concentra en un evaporador de película ascendente.

5 El producto final contiene 40 % de glioxal, menos  
de 0,1 % de formaldehído, menos de 0,2 % de ácido orgáni-  
co y menos de 0,8 % de etilenglicol, estando calculados  
estos porcentajes en peso. Es incoloro e inodoro y no de-  
sarrolla color o depósitos sólidos cuando se somete a alma-  
cenamiento prolongado. El rendimiento global de glioxal  
10 en la solución pura es del 61 %, calculado sobre el gli-  
col que ha reaccionado.

#### EJEMPLO 6

En este ejemplo se describe un procedimiento para  
la transformación del producto preparado en el Ejemplo 1.

15 Los gases de reacción se pasan a un condensador en-  
friado con agua en el que son enfriados a una temperatura  
inferior al punto de condensación del etilenglicol pero  
superior al punto de condensación del glioxal en la mez-  
cla. La temperatura a la que se enfrían los gases de reac-  
ción es de 50°C. De esta forma se separa prácticamente de  
20 los gases de reacción el etilenglicol que no ha reacciona-  
do, así como el aldehído glicólico, los materiales colo-  
reados de elevado punto de ebullición y, en parte, el áci-  
do glicólico. Al condensar, el etilenglicol reacciona con  
una cantidad equivalente de glioxal en forma de vapor pa-  
25 ra dar 2,3-dihidroxidioxano que, junto con otras impurezas  
condensadas, constituye el material condensado que se ex-  
trae del condensador enfriado con agua.

Los gases de salida de este condensador se pasan  
después a un segundo condensador enfriado con agua, man-  
30 tenido a una temperatura inferior al punto de condensación



1 del glioxal, que para esta mezcla gaseosa particular es de 15°C, para efectuar la condensación del mismo. Junto con el glioxal se condensa agua, formando una solución acuosa que contiene 30 % de glioxal.

5 El formaldehído se separa de esta solución acuosa de glioxal haciéndola pasar a través de una columna rellena con hélices de vidrio, en contracorriente con una mezcla de vapor de agua y gas reciclado mantenida a una temperatura de 100°C aproximadamente y con la que la solución de glioxal se pone en íntimo contacto. El gas reciclado es el gas de salida del segundo condensador enfriado con agua, que ha sido arrastrado con agua para eliminar las últimas trazas de formaldehído. La concentración de formaldehído en la solución de glioxal se reduce mediante este tratamiento a menos del 0,1 % en peso.

15 Después del tratamiento para separar el formaldehído, la solución se pasa a través de una resina cambiadora de anión débilmente básica, en forma de base libre, para eliminar los ácidos orgánicos y las impurezas coloreadas residuales. La resina utilizada es Amberlite IRA-93 (marca registrada). La concentración de ácido orgánico en la solución acuosa se reduce a un valor inferior a 0,05 % en peso.

25 De esta forma se obtienen soluciones prácticamente incoloras de glioxal de gran pureza.

30 Los subproductos de este procedimiento de purificación pueden ser reciclados. De esta forma, el material condensado obtenido en el primer condensador enfriado con agua puede ser mezclado con solución limpia de etilenglicol en las proporciones requeridas y pasado a través de



1 un atomizador y después introducido en el reactor. Esto  
se consigue pasando la solución al atomizador en forma de  
finas gotitas que inciden sobre una corriente a gran ve-  
locidad de gas reciclado mantenido a 300°C. En estas con-  
5 diciones, el 2,3-dihidroxióxano presente en la solución  
se disocia en etilenglicol y glioxal de forma cuantitativa,  
con rendimientos superiores al 95 %. Los gases procedentes  
del atomizador se mezclan después en las proporciones re-  
queridas con aire limpio y se introducen en el reactor.

#### 10 EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la oxidación de propilengli-  
col de acuerdo con el invento, utilizando un catalizador  
de oxidación obtenido a partir de una aleación de cobre-  
estaño-fósforo.

15 El catalizador de oxidación es el descrito en la  
prueba 2 del Ejemplo.1.

Las proporciones molares de propilenglicol:oxígeno:  
nitrógeno:agua en la mezcla gaseosa son de 1,0:1,5:40:  
1,4 y esta mezcla gaseosa se pasa por el reactor que con-  
tiene el catalizador antes citado a un caudal de 3,5 li-  
tros por minuto, calculado a 20°C. La temperatura de reac-  
ción es de 320°C.

25 Con un catalizador de actividad máxima, obtenido  
en unas pocas horas, la conversión de propilenglicol en  
productos de oxidación es del 93 % y el rendimiento molar  
de metilglioxal, calculado sobre el propilenglicol que  
ha reaccionado, es del 75 %. Se obtiene acetol con un  
rendimiento molar de 7 %.

#### 30 EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la oxidación de butano-2,3-



1 diol de acuerdo con el invento, utilizando un catalizador  
de oxidación obtenido a partir de una aleación de cobre-  
estaño-fósforo.

5 El catalizador de oxidación es el descrito en la  
prueba 2 del Ejemplo 1, con la excepción de que antes  
de mezclar los constituyentes de la mezcla gaseosa, se  
calientan previamente a 200°C.

10 Las proporciones molares de butano-2,3-diol:oxi-  
geno:nitrógeno:agua en la mezcla gaseosa son de  
1,0:1,5:38:1,7. La mezcla gaseosa se pasa a través del  
reactor que contiene el catalizador a un caudal de 3,3 li-  
tros por minuto, calculado a 20°C. La temperatura de  
reacción es de 310°C.

15 Con un catalizador de actividad máxima, obtenido  
en algunas horas, la conversión del diol en productos de  
oxidación es del 100 % y el diacetilo se obtiene con un  
rendimiento molar del 90 %. El rendimiento molar del com-  
puesto hidroxilcarbonílico correspondiente, la acetoína,  
es de 7 %.

20 EJEMPLO 9

25 Este ejemplo ilustra la oxidación de ciclohexano-  
1,2-diol de acuerdo con el invento, utilizando un catali-  
zador de oxidación obtenido oxidando, en las condiciones  
empleadas para la oxidación del ciclohexano-1,2-diol, una  
aleación en forma de torneaduras y con una composición  
de 94,0 % de cobre, 4,9 % de estaño y 1,1 % de fósforo.

30 El aparato y el procedimiento empleados son prácti-  
camente los descritos en el Ejemplo 1. Las proporciones  
molares de ciclohexano-1,2-diol:oxígeno:nitrógeno:agua  
en la mezcla gaseosa son de 1,0:3,0:118:15,0 y esta



1 mezcla se calienta previamente a una temperatura de 250°C  
y se pasa a través del reactor que contiene el catalizador  
antes indicado, a un caudal de 7,16 litros por minuto, cal-  
culado a 20°C. La temperatura de reacción es de 390°C.

5 La conversión de ciclohexano-1,2-diol en produc-  
tos de oxidación es del 59 % y el rendimiento molar de la  
diona correspondiente es de 63 %.

#### EJEMPLO 10

10 Se mezclan 43,5 partes de solución acuosa de gli-  
oxal al 40 % obtenida por un procedimiento similar al del  
Ejemplo 5 con 46,5 partes de solución acuosa de formalde-  
hído al 40 %. La mezcla se ajusta a un pH de 5,5 con 0,5  
partes aproximadamente de solución acuosa de hidróxido só-  
dico al 10 %. Se añaden con agitación 18,6 partes de urea.  
15 Se deja que la temperatura de la solución ascienda a 80°C  
mediante la aplicación de calor y por el calor generado  
en la reacción exotérmica que tiene lugar. La solución se  
mantiene a 80°C durante 2 horas y después se enfría. El  
producto resultante es una solución transparente y casi  
20 incolora de 4,5-dihidroxi-2-ceto-1,3-dimetilolimidazolidi-  
na.

En resumen, la Patente de Invención que se soli-  
cita recaerá sobre las siguientes:

25

30



1971

No. 366.867

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la oxidación en fase de vapor de un compuesto hidroxilado al correspondiente compuesto carbonílico, por contacto a temperatura elevada de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno y dicho compuesto hidroxilado con un catalizador de oxidación, en cuyo procedimiento el catalizador de oxidación contiene como constituyentes esenciales uno o más metales del Grupo Ib del Sistema Periódico como cobre, plata y oro y uno o más elementos seleccionados entre el Grupo IVb como germanio, estaño y plomo y el Grupo Vb como nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto.

5

10

15

20

25

30

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el metal del Grupo Ib es cobre.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que los metales del Grupo Ib son cobre y plata.

4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador de oxidación contiene fósforo.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el catalizador de oxidación contiene arsénico.

6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador de oxidación contiene estaño.

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que por lo menos una parte de cualquiera de los elementos del Grupo IVb se encuentra presente en forma de óxido.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que el elemento del Grupo IVb se encuentra presente



1971

1 completamente en forma de óxido.

5 9. Un procedimiento según la Reivindicación 7 o la Reivindicación 8, en el que el catalizador de oxidación contiene como constituyentes esenciales cobre y estaño, cobre y fósforo o cobre, estaño y fósforo.

10 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador de oxidación es una aleación que contiene los constituyentes esenciales citados o es preparado por oxidación de una aleación que contiene dichos constituyentes esenciales.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 9, en el que la aleación se encuentra en forma de torneaduras, rejillas o cualquier otra forma de superficie específica pequeña.

15 12. Un procedimiento según las Reivindicaciones 9 ó 10, en el que la aleación contiene cobre y fósforo.

13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 10 a 12, en el que la aleación contiene plata.

20 14. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador contiene una mezcla íntima de los constituyentes en forma de partículas.

25 15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, en el que el catalizador de oxidación está sostenido sobre un soporte inerte.

16. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador contiene hasta el 15 % en peso de fósforo.

30 17. Un procedimiento según la Reivindicación 16,



1971

1 en el que el catalizador contiene de 1 a 5 % en peso de fósforo.

5 18. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el catalizador contiene hasta 20 % en peso de estaño.

19. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la temperatura elevada está comprendida entre 180°C y 600°C.

10 20. Un procedimiento según la Reivindicación 19, en el que la temperatura elevada está comprendida entre 300°C y 500°C.

15 21. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la relación molar de oxígeno a compuesto hidroxilado en la mezcla gaseosa no es superior a 4:1.

22. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la mezcla gaseosa contiene un gas diluyente y la relación molar de gas diluyente a oxígeno está comprendida entre 40:1 y 80:1.

20 23. Un procedimiento según la Reivindicación 22, en el que la relación molar está comprendida entre 40:1 y 60:1.

25 24. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 22 ó 23, en el que el gas diluyente contiene gas reciclado del reactor, después de haber separado del mismo los productos de reacción fácilmente condensables.

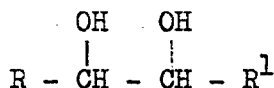
25 25. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el compuesto hidroxilado es un diol.

30 26. Un procedimiento según la Reivindicación 25,



1971

1 en el que el diol es un diol alifático de fórmula:



5 donde R y R<sup>1</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo conteniendo hasta 3 átomos de carbono.

27. Un procedimiento según la Reivindicación 25, en el que el diol es un diol alicíclico.

10 28. Un procedimiento según la Reivindicación 26, en el que el diol alifático es etilenglicol y el compuesto carbonílico resultante es glicoxal.

15 29. Un procedimiento según la Reivindicación 1, para la preparación de glicoxal, que comprende además la operación de formar una solución acuosa de los productos de reacción obtenidos en la zona de reacción y poner en contacto dicha solución acuosa con una resina cambiadora de anión débilmente básica, en forma de base libre, para separar las impurezas ácidas orgánicas presentes en la solución acuosa.

20 30. Un procedimiento según la Reivindicación 25, en el que la concentración de cualquier impureza de formaldehído presente en la solución acuosa se elimina purgando dicha solución acuosa con un gas a temperatura elevada.

25 31. Un procedimiento según la Reivindicación 30, en el que la temperatura elevada está comprendida entre 90°C y 140°C.

32. Un procedimiento según la Reivindicación 31, en el que la temperatura elevada está comprendida entre 90°C y 105°C.

30 33. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 30 a 32, en el que el gas contiene vapor de



1

agua.

34. Un procedimiento según la Reivindicación 33, en el que el gas contiene vapor de agua y nitrógeno.

5

35. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 30 a 34, en el que el gas contiene el gas producido en el reactor, del que ha sido separado el glicoxal.

10

36. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 29 a 35, en el que antes de la formación de la solución acuosa, los productos de reacción en forma gaseosa son enfriados a una temperatura inferior al punto de condensación del etilenglicol pero superior al punto de condensación del glicoxal en dichos productos de reacción, el material condensado es separado y después se forma una solución acuosa a partir de los productos de reacción gaseosos restantes.

15

37. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION EN FASE DE VAPOR DE UN COMPUESTO HIDROXILADO AL CORRESPONDIENTE COMPUESTO CARBONILICO".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y dos páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 6 de mayo de 1969

BERNARDO UNGRÍA  
P.D.

30