

442419

PATENTE DE INVENCION
Le' A 16 123-Sp.

Int. Cl. B01J; C07B; C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE CATALIZADORES
PARA LA OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CON OXIGENO
MOLECULAR.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento de obtención de un catalizador conteniendo
uno de los elementos silicio, vanadio, azufre, oxígeno y
como mínimo un elemento alcalino, útil dentro del mar-
5 có de la oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno

**POOR
QUALITY**

molecular.

Los catalizadores que contienen los elementos silicio, vanadio, azufre, oxígeno y como mínimo un metal alcalino, son, en principio, conocidos y se describen, por ejemplo, en
5 Fiat Report 649, London, 1947, página 2 a 3. Su obtención se efectúa, según esto, por tratamiento de silicato potásico con ácido sulfúrico, secado y ulterior impregnación del ácido silícico así obtenido con una solución de un compuesto de vanadilo, nuevo secado y ulterior conformación. Por la literatura
10 antes mencionada es asimismo conocido que los catalizadores que contienen los elementos de silicio, vanadio, azufre, oxígeno y como mínimo un elemento alcalino se pueden emplear para la oxidación de naftalina con oxígeno molecular a anhídrido de ácido ftálico. Además, por la patente belga 798.181
15 es conocido que los catalizadores que contienen los elementos silicio, vanadio, azufre, oxígeno y alcali se pueden emplear para la oxidación de naftalina con oxígeno a naftoquinona.

Se ha descubierto ahora un catalizador que contiene los elementos silicio, vanadio, azufre, oxígeno y como mínimo
20 un elemento alcalino, cuya obtención se efectuó empleando un ácido silícico de granulometría media de <50 micras y con un contenido en metal alcalino de <2 % en peso, calculado como Na_2O y referido al ácido silícico anhidro.

Han demostrado ser especialmente ventajosos aquellos catalizadores, en los cuales un 90 a 100 % del silicio
25 existente en total en el catalizador se ha introducido mediante el empleo de un ácido silícico de granulometría media de <50 micras y con un contenido en metal alcalino de <2 % en peso, calculado como Na_2O y referido al ácido silícico anhidro.

30 La obtención del ácido silícico empleado para el

catalizador de la presente invención, se efectúa, por lo general, mediante precipitación del ácido silícico de silicato alcalino con ayuda de ácidos minerales, por ejemplo, de silicato sódico o silicato potásico por ácido sulfúrico. El especialista sabe cómo se realiza esta precipitación de ácido silícico, véase sobre este particular también Fiat Report 649, London, 1947, página 2 - 3. El ácido silícico así obtenido se libera entonces mediante lavado con agua del alcali, de manera que el contenido en alcali, calculado como Na_2O y referido al ácido silícico anhidro, ascienda a $< 2\%$ en peso. El ácido silícico ampliamente liberado por lavado del agua se seca en forma en sí conocida no siendo necesaria una eliminación total del agua; así se puede emplear un ácido silícico que contenga entre un 0 y 20 % en peso de agua. La granulometría media necesaria de < 50 micras se puede lograr, bien mediante ajuste de las condiciones de precipitación o también mediante molturación del ácido silícico precipitado y secado en forma en sí conocida. Preferentemente se emplean ácidos silícicos, cuya granulometría media se encuentra en la zona entre 10 y 30 micras. La superficie interna (según BET) del ácido silícico empleado según la presente invención se encuentra generalmente entre 50 y 300 m^2/g , dándose preferencia a aquéllos con una superficie interior de 100 a 200 m^2/g . El ácido silícico puede contener, debido a los productos de partida empleados para su obtención, reducidas cantidades de impurezas, tales como, por ejemplo, aluminio, hierro o azufre. Así, por lo general, el aluminio estará contenido en cantidades hasta un 1 % en peso, calculado como Al_2O_3 , el hierro hasta un 0,5 % en peso, calculado como Fe_2O_3 y el azufre hasta un 0,5 % en peso, calculado como azufre elemental, referido al ácido silícico anhidro.

La ulterior obtención del catalizador se efectúa en tonces agregando al ácido silícico, anteriormente descrito, los elementos vanadio, azufre y como mínimo un metal alcalino en forma elemental o en forma de sus compuestos, tales como hidróxidos, óxidos, sulfuros, sulfatos, oxalatos y/o carbonatos, dándose preferencia la adición de estos elementos en forma de sus compuestos. Como compuestos de vanadio sean mencionados aquí; por ejemplo, pentóxido de vanadio, sulfato de vanadilo, y oxalato de vanadilo. La adición de los compuestos de vanadio se efectúa aquí en forma sólida o en forma disuelta, por ejemplo, como solución acuosa o ácido sulfúrica o también en forma de suspensión. En una forma de ejecución preferente se emplean las sales solubles del vanadio tetravalente, tales como sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo o soluciones de oxalato de vanadilo en ácido sulfúrico. Como compuestos de azufre entran en consideración, por ejemplo, el ácido sulfúrico, los sulfuros, o los oxácidos del azufre, tales como ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, ácido piro-sulfúrico, ácido tiosulfúrico. Como ejemplos sean mencionados: sulfito sódico, sulfito potásico, sulfato de litio, sulfuro sódico, sulfuro potásico, tiosulfato sódico, piro-sulfato potásico.

Como compuestos de metal alcalino entran en consideración todas las sales de los metales alcalinos, especialmente del litio, del sodio y del potasio. En especial, se dan aquí preferencia a las sales de los oxiácidos del azufre, tales como, por ejemplo, sulfatos alcalinos, bisulfatos alcalinos y piro-sulfatos alcalinos, del ácido carbónico y de los ácidos carboxílicos orgánicos, tales como formiatos, acetatos, tartratos y oxalatos. Tiene aquí especial preferencia el em-

pleo de sulfato sódico, sulfato potásico y sulfato de litio. La proporción entre metal alcalino y azufre en el catalizador puede oscilar aquí entre amplios límites, habiendo demostrado ser especialmente adecuado el empleo de uno a dos equivalentes
5 de metal alcalino por equivalente de azufre. El contenido en vanadio del catalizador de la presente invención asciende, por lo general, a un 2 - 10 % en peso, en silicio a un 10-13 % en peso, en azufre a un 5 - 15 % en peso, en potasio a un 5 - 20 % en peso y en oxígeno a un 78 - 25 % en peso.

10 El catalizador puede contener, ó bien sólo los elementos vanadio, silicio, azufre, potasio y oxígeno o también otros elementos adicionalmente. Como elementos contenidos adicionalmente sean mencionados como ejemplo magnesio, calcio, cinc, cadmio, bario, boro, aluminio, tierras raras, titanio,
15 circonio, fósforo, cromo, selenio, molibdeno, telurio, tungsteno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Estos elementos se agregan en la preparación del catalizador a los demás compuestos, bien en forma elemental o también en forma de sus compuestos,
20 efectuéndose su adición, por lo general, en forma de los óxidos, sulfatos, oxalatos, acetatos, nitratos, tartratos, hidróxidos, carbonatos y/o acetilacetatos. Tienen preferencia aquellos catalizadores, en los cuales la suma de los contenidos en vanadio, silicio, azufre, potasio y oxígeno asciende a más de un 95 % en peso del catalizador, dándose entre éstos
25 especial preferencia a aquéllos, en los cuales esta suma es de un 98 a 100 % en peso.

30 Para la obtención del catalizador se procede generalmente mezclando el ácido silícico con el correspondiente compuesto de azufre, de alcali o de vanadio, donde, para lo-

5
10
15
20
25
30

grar una distribución igualada del ácido silícico, compuesto de metal alcalino, vanadio y de azufre, esta mezcla se efectúa en presencia de disolventes, tales como, por ejemplo, agua o ácido sulfúrico acuoso. Así se puede mezclar, por ejemplo, el ácido silícico con sulfato potásico sólido o una solución acuosa de sulfato potásico o una solución de sulfato potásico en ácido sulfúrico. El momento de la adición del compuesto de vanadio no es crítico y se puede realizar, bien al ácido silícico antes de la adición del compuesto de metal alcalino, después de la adición del compuesto de metal alcalino o también simultáneamente. Ha demostrado ser especialmente ventajoso el empleo de ácido sulfúrico para la obtención de un compuesto de vanadio soluble. El ácido sulfúrico es además un medio adecuado para graduar la proporción deseada entre alcali y azufre.

La masa de catalizador obtenida tiene, por lo general, una consistencia pastosa; se puede emplear, bien directamente o después de secar previamente, a temperaturas de 50 - 200°C, preferentemente 100 - 150°C, o ser sometido, antes de su empleo como catalizador, a un ulterior tratamiento en sí conocido en relación con la fabricación de los catalizadores. Así, en algunos casos, puede ser ventajoso emplear el catalizador no como pasta sino en forma de dimensiones geométricas determinadas, tales como esferas, granulaciones o tabletas. Para ello, se seca la pasta de catalizador obtenida, en caso de do se moltura y se somete a la conformación mecánica, en caso dado después de haber agregado lubricantes, tales como grafito. Puede ser además ventajoso el agregar compuestos térmicamente dissociables, tales como carbonato amónico, oxalato amónico o ácido oxálico o también compuestos que se descompongan

al ser tratados con gases oxigenosos a temperaturas más altas, tales como, por ejemplo, fécula, para influenciar de esta manera la estructura de los poros del catalizador en forma en sí conocida. El catalizador conformado se puede tratar entonces, además, antes de su incorporación en un reactor, bien por recocido o también por calentamiento a temperaturas más altas, tales como 200 a 400°C, conduciendo simultáneamente gases por encima, tales como aire o nitrógeno. Este tratamiento se puede efectuar, sin embargo, también en el reactor más tarde empleado para la reacción de los compuestos orgánicos con oxígeno antes de comenzar la reacción o en el transcurso de la reacción. Aquí se pueden eliminar los compuestos que se incorporan en el catalizador durante su proceso de fabricación, tales como agua, carbono y/o carbonato amónico.

El catalizador, según la presente invención, se puede emplear dentro del marco de las reacciones de compuestos orgánicos con oxígeno. Por ejemplo, dentro del marco de la oxidación de naftalina a naftoquinona, de la oxidación de naftalina u o-xileno a anhídrido de ácido ftálico, la oxidación de tolueno a benzaldehído y la oxidación de benceno a hidroquinona. Tiene especial preferencia el empleo del catalizador de la presente invención para la obtención de naftoquinona, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2.245.555. Aquí se efectúa la reacción de naftalina a naftoquinona conduciéndose una mezcla gaseosa, compuesta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono y naftalina bajo presión a temperatura más alta a través de un reactor, en el que en tubos de reacción dispuestos en paralelo se encuentra un catalizador que contiene vanadio. Como condiciones de trabajo apropiadas se consideran aquí presio-

nes de 3 a 8 atmósferas, temperaturas de 300 - 400°C, concentraciones iniciales de 1 a 5 moles % de naftalina, 5 a 15 moles % de agua, 5 a 15 moles % de dióxido de carbono y 1 a 10 moles % de oxígeno. El empleo de los catalizadores según la presente invención en este procedimiento conduce a unos rendimientos mejorados con respecto a volumen-tiempo y a mejor selectividad, referido a la naftoquinona.

Ejemplo 1

Se prepararon los catalizadores A, B y C como sigue:

Catalizador A

a) Obtención de una solución de sulfato de vanadilo (como comparación según Fiat Report 649, London 1947, página 2 - 3). 2 kg de V_2O_5 se calientan en 5 litros de agua y 2 kg de H_2SO_4 (al 96 %) a 70°C. Se introduce SO_2 durante 24 horas y el V_2O_5 se transforma en una solución de sulfato de vanadilo. Después de enfriar se ajusta, mediante adición de agua, un peso específico de 1,35.

b) Preparación de un soporte

75 litros de una solución de silicato potásico de 30° Bé, conteniendo 94,5 kg de silicato potásico se mezclan con 75 litros de agua; después se agregan 112 kg de H_2SO_4 al 17 % (16° Bé) hasta que la solución tenga un pH de 7. El precipitado se molutura en húmedo, a la suspensión del pH 7 de SiO_2 se agregan 2,2 litros de una solución al 25 % de amoníaco para alcanzar un pH de 8,5 - 9,0. El precipitado se separa por succión. La torta de filtración se seca a 110 - 120° durante 24 horas. El material seco se molutura a un polvo con una granulometría media de 90 μ .

5 c) En 1/4 de la solución de arriba se introducen 5 kg del polvo soporte y se elabora a una pasta mezclando durante 30 minutos. La pasta se coloca en chapas perforadas de 5 mm de espesor y 5 mm de diámetro y se seca durante 2 horas a 50°. Las tabletas se secan entonces a 125° y a continuación se tratan con aire de 425° durante 12 horas.

Catalizador B (según la invención)

a) Obtención de una solución de sulfato de vanadilo. Se trabajó como indicado para el catalizador A.

10 b) Obtención de un soporte

Se trabajó como para el catalizador A hasta la adición de amoníaco inclusive. Después se lavó, sin embargo, el ácido silícico con agua hasta que el ácido silícico tenía un contenido en alcali de un 1 % en peso, calculado como Na₂O, calculado sobre el ácido silícico anhidro. A continuación, se secó como en el catalizador A y el ácido silícico se molturó a un polvo con una granulometría media de 20 μ.

15 c) En 1/4 de la solución de arriba se agregaron a 90°C, primeramente, 2 kg de K₂SO₄ y, después, 3 kg de ácido silícico y se elaboró a una pasta mezclando durante 30 minutos. La ulterior obtención del catalizador se realiza como para el catalizador A.

Catalizador C (según la presente invención)

a) Obtención de una solución de sulfato de vanadilo

25 4,7 kg de 2-hidrato de ácido oxálico se disuelven en 12,5 l de H₂O. A 70°C se agregan en porciones 2 kg de V₂O₅. A continuación se mezcla con 4,4 kg de H₂SO₄ (al 96 %) y se calienta durante una hora hasta hervir.

b) Preparación de un soporte

Se trabaja como para el catalizador B, pero en lugar de una solución de silicato potásico se parte de una solución de silicato sódico.

- 5 c) Se trabajó como para el catalizador B, pero se secó a 110° durante 12 horas, se molturó y después, bajo adición de un 10 % en peso de grafito y un 30 % en peso de carbonato amónico, se elaboró a bolas de 5 mm. Las bolas se trataron térmicamente a 390°C durante 24 horas.

Ejemplo 2

- 10 Naftalina se hizo reaccionar con oxígeno en presencia de los catalizadores A, B y C. La reacción se realizó en un tubo de reacción de acero de 3 m de longitud y 30 mm de diámetro interior calentado en un baño salino. El reactor se
15 llenó, en cada caso, con 2 l de catalizador. A través del catalizador se condujo primeramente a temperatura ambiente y una presión de 6 bar una mezcla gaseosa de un 94 % de nitrógeno y 6 % de oxígeno con una velocidad de $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Se calentó a 200°C , después se agregó adicionalmente agua en una cantidad de 300 cc/hora. Se calentó a 350°C y el catalizador se
20 trató a esta temperatura y bajo 6 bar durante 24 horas con una mezcla de nitrógeno-oxígeno-vapor de agua. Se enfrió después a una temperatura de 320° y adicionalmente a la mezcla de nitrógeno, oxígeno y vapor de agua se condujo naftalina en forma gaseosa en una cantidad de 690 g/h a través del cata
25 lizador. Se aumentó a continuación la temperatura a 360° a una velocidad de $6^{\circ}/\text{h}$. Después de trabajar el catalizador durante 1000 horas se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador	g de naftoquinona/h	g de anhídri do ftálico	% de nafta- lina sin reaccionar reaccionada a CO ₂
A	98	90	1
B	120	100	1
C	134	103	0

5
10 Con los catalizadores B y C se obtienen, por lo tan-
to, mejores valores con respecto al rendimiento volúmen-tiem-
po de naftoquinona así como selectividad.

N O T A.-

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son
susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alte-
ren su principio fundamental. También se hace constar que el
invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en
Alemania, bajo el No. P 24 53 232.9 de fecha 9 de Noviembre
20 de 1974, acogándose por lo tanto a los beneficios que conce-
den los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que cons-
tituye la esencia del referido invento y, por lo que se soli-
cita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PER-
FECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE CATALIZADORES PARA LA OXI-
25 DACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CON OXIGENO O MOLECULAR; carac-
terizándose por lo siguiente:

1.- Perfeccionamientos en la obtención de cataliza-
dores para la oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno
molecular, a base de los elementos silicio, vanadio, azufre,

oxígeno y como mínimo un elemento alcalino, caracterizados porque su obtención se efectúa empleando un ácido silícico con una granulometría media de < 50 micras y un contenido en metal alcalino de < 2 % en peso, calculado como Na_2O y referido al ácido silícico anhidro.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el potasio se introduce en el catalizador en forma de sulfato potásico.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 y 2, caracterizados porque el vanadio se introduce en forma de una solución acuosa ácida sulfúrica de oxalato de vanadilo.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque un 90 a 100 % del silicio del catalizador se introduce empleando un ácido silícico con una granulometría media de < 50 micras y un metal alcalino de < 2 % en peso, calculado como Na_2O y referido al ácido silícico libre.

5.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque se dispone de 2 - 10 % en peso de vanadio, 10 - 13 % en peso de silicio, 5 - 15 % en peso de azufre, 5 - 20 % en peso de potasio y 78 - 25 % en peso de oxígeno.

6.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque la suma de los contenidos en vanadio, silicio, azufre, potasio y oxígeno asciende a más de un 95 % en peso del catalizador.

7.- Perfeccionamientos en la obtención de catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos con oxígeno molecular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, - 7 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmador J. Gomez Diaz

