

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

AGUSTÍN FLORS BONET

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE VAPOR DE
DERIVADOS p-SUSTITUIDOS DEL BENCENO

CELIA FUERTES POLO

SÍNTESIS Y ACCIÓN INSECTICIDA DE LOS
FENIL N-METIL CARBAMATOS CLORADOS
EN EL NÚCLEO



VOL. XXXIX - CURSO 1965-66
CUADERNO I - CIENCIAS

DEPÓSITO LEGAL: v. 1.353-1966

ARTES GRÁFICAS SOLER, S. A. - JÁVEA, 30 - VALENCIA (8) - 1966

AGUSTÍN FLORS BONET

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE VAPOR DE
DERIVADOS p-SUSTITUIDOS DEL BENCENO

Este trabajo es el resumen de la Tesis Doctoral que, leída en Valencia, ante el Tribunal formado por los Dres.:

- D. Francisco de A. Bosch Ariño, como Presidente
- D. Manuel Lora Tamayo
- D. Juan Martínez Moreno
- D. Enrique Costa Novella, como Director de Tesis
- D. Luis Gutiérrez Jodra

durante el mes de abril de 1962, mereció la calificación de Sobresaliente cum laudem.

La publicación de dicha Tesis Doctoral en extracto está autorizada en virtud del acuerdo tomado en Junta de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia, con fecha 18 de septiembre de 1962, a efectos de expedición del título de Doctor, según decreto del 25 de junio de 1954, publicado en el B. O. E. del 12 de julio de 1954.

Esta investigación se realizó en el Laboratorio de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia, bajo la dirección del Profesor Dr. D. Enrique Costa Novella, a quien quiero expresar aquí mi más profundo agradecimiento.

Asimismo he de agradecer a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia, al Instituto de Química «Alonso Barba» del Patronato «Juan de la Cierva», a la Fundación «Juan March», a la Comisaría de Protección Escolar, y a la Excma. Diputación de Valencia, la ayuda económica que me dispensaron, en forma de material o de becas y pensiones, durante el desarrollo de mi trabajo.

Agradezco también al Dr. D. Francisco de A. Bosch Ariño, Decano y Catedrático de Química Analítica de esta Facultad de Ciencias, sus valiosos consejos sobre los métodos analíticos utilizados en esta investigación.

INTRODUCCIÓN

El gran interés comercial del ácido tereftálico ha determinado que en los últimos años se haya reunido una extensa bibliografía en torno a su obtención. En ella se observa que los procesos de oxidación de p-dialquilbencenos en fase líquida han recibido atención preferente por haber conducido desde un principio a resultados satisfactorios que hacían posible su industrialización. Por el contrario, los métodos de oxidación de aquellos en fase vapor han sido menos estudiados, y no han proporcionado hasta el momento datos que puedan competir, desde el punto de vista comercial, con los alcanzados en los procesos correspondientes en fase líquida. A pesar de ello, no faltan autores que hayan estudiado esta oxidación en fase vapor utilizando catalizadores en lecho fijo (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). Sin embargo una revisión de la bibliografía existente puso de manifiesto la no existencia de trabajos en los que este proceso se efectuase en lecho catalítico fluidizado. Ello nos movió a iniciar esta investigación en la que se hace una breve exploración de las posibilidades que ofrece la técnica del lecho fluidizado en la oxidación en fase vapor de los hidrocarburos p-cimeno y p-xileno.

APARATO Y TÉCNICA EXPERIMENTAL

El reactor consistió en un tubo de vidrio de 3,3 cms. de diámetro interno y 70 cms. de longitud, en cuyo interior se encontraba el catalizador soportado sobre una placa difusora de vidrio a través de la cual penetraban las mezclas reaccionantes. Estas se obtenían haciendo pasar una corriente de aire (aire primario) a través de un vaporizador que contenía hidrocarburo líquido. La proporción de hidrocarburo en tales mezclas podía modificarse a voluntad variando la temperatura del baño en el que el vaporizador se hallaba sumergido y / o el caudal de la corriente de aire secundario que se unía a ellas antes de penetrar en el reactor (fig. 1).

Los caudales gaseosos eran regulados mediante válvulas de aguja y medidos mediante diafragmas medidores conectados a manómetros diferenciales. La medida de temperaturas en el lecho catalítico se efectuaba mediante pares termoelectrónicos que penetraban en él protegidos por fundas de vidrio fino. La calefacción del lecho catalítico se conseguía mediante una resistencia eléctrica arrollada alrededor del tubo de reacción. A fin de permitir una regulación adecuada de la temperatura la potencia calorífica desarrollada en aquella podía variarse por medio de un reostato. El reactor se calorifugó con un revestimiento de amianto.

La duración de las experiencias osciló entre 2 y 5 horas y la técnica operatoria fue con ligeras modificaciones la descrita en trabajos anteriores (10, 11). Todas las experiencias, si no se indica lo contrario, se finalizaron calentando el catalizador hasta unos 350° C en corriente de aire exento de hidrocarburo. El caudal de aire durante esta operación fue el mismo empleado en cada experiencia.

El sistema de retención de productos (fig. 2) consistió en un colector especial, adaptado a la salida del reactor, refrigerado mediante una mezcla hielo-sal, un filtro de vidrio tipo Rosich n.º 4, y una serie de ocho tubos burbujeadores, de los cuales los tres primeros contenían en total 60 cc. de solución al 5 % de clorhidrato de hidroxilamina, los cuatro siguientes un volumen medido de solución de NaOH 2 N, y el último 20 cc. de solución de clorhidrato de hidroxilamina al 5 %. En caso de obturación del embudo filtrante, un «by-pass» en paralelo

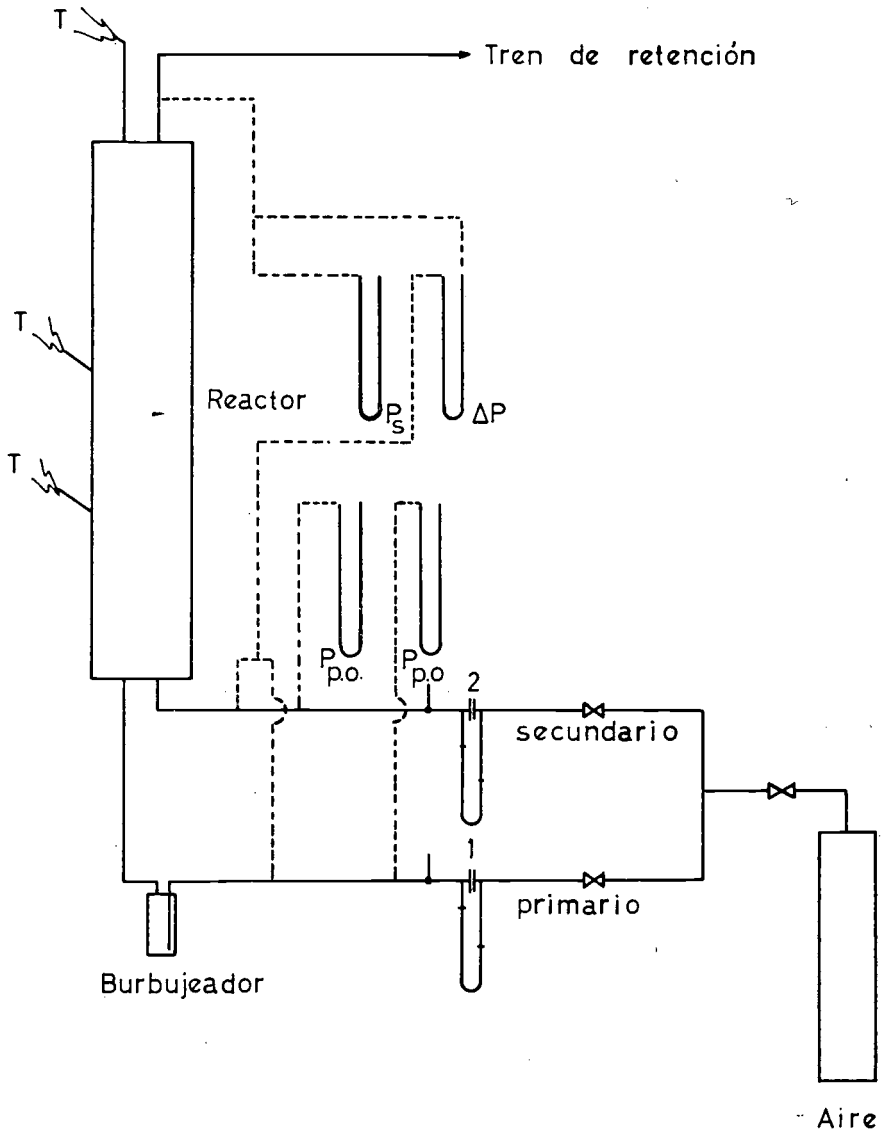


FIG. 1

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE VAPOR DE DERIVADOS...

con él conducía los productos hasta los burbujeadores durante el tiempo necesario para sustituirlo.

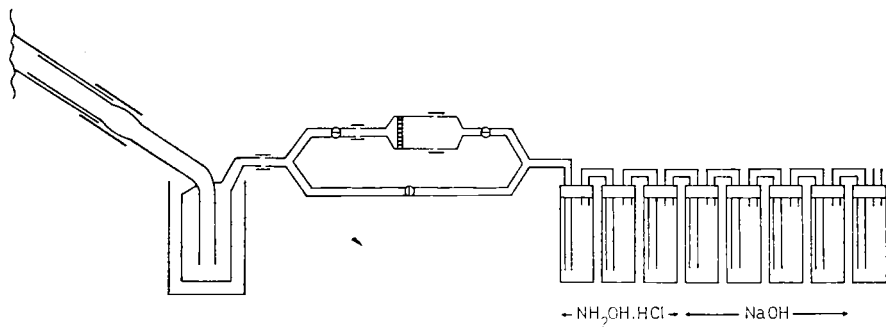


FIG. 2

En el colector condensaban en su mayor parte los productos sólidos y líquidos (ácidos p-toluico, tereftálico y maleico, p-xileno, p-tolualdehído y agua), en el filtro quedaban retenidos los sólidos finamente divididos arrastrados por la corriente gaseosa, y en los tubos burbujeadores de clorhidrato de hidroxilamina y de sosa eran absorbidos respectivamente los vapores de compuestos aldehídicos y el CO_2 . El último tubo se tomaba como blanco en la determinación de aldehídos.

Para el análisis de los productos, el sistema colector era lavado con agua caliente ($90\text{-}100^\circ\text{C}$) que disolvía los productos solubles (ácido maleico) y arrastraba los menos solubles (ácidos tereftálico y p-toluico). Después de enfriar a $0\text{-}4^\circ\text{C}$ (a fin de insolubilizar el ácido p-toluico relativamente soluble en agua) y filtrar, se guardaba el líquido de filtrado a fin de determinar los ácidos solubles y el p-tolualdehído.

Los ácidos insolubles (tereftálico y p-toluico) eran recogidos mediante lavado del filtro que se había usado en la filtración anterior, y de todas las piezas que componían el tren de retención, con solución 2N de NaOH. La solución alcalina de estos ácidos se concentraba a presión reducida, y de ella se precipitaban aquéllos mediante adición de ClH concentrado. Su determinación conjunta se hacía por pesada en el embudo filtrante donde se habían filtrado, después de haber eliminado el agua mediante desecación a vacío. Su separación cuantitativa se conseguía por extracción con cloroformo que disuelve el ácido p-toluico, y no el ácido tereftálico.

El método seguido en el análisis de los ácidos solubles y el p-tolualdehído fue el siguiente:

Se tomaban dos muestras de 50 c. c. del líquido de lavado. Se agregaban 10 c. c. de agua destilada a la primera y 10 c. c. de solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10 % a la segunda. Simultáneamente se preparaba un blanco con 50 c. c. de agua destilada y 10 c. c. de la solución anterior de clorhidrato de hidroxilamina. La primera muestra se valoraba con solución 0,1 N de NaOH hasta $\text{pH} = 4,3$ (volumen consumido = V_1). La valoración se continuaba hasta viraje de la fenolftaleína a fin de determinar la acidez total (ácido maleico + ácido p-toluico). La acidez correspondiente al ácido maleico se obtenía restando de la total la correspondiente a la solubilidad del ácido p-toluico a 4°C conocida con suficiente aproximación mediante determinación experimental (0,2 grs./litro). A los 15 minutos de haber agregado el clorhidrato de hidroxilamina a la segunda muestra y al blanco, se valoraban ambas con NaOH 0,1 N hasta $\text{pH} = 4,3$. Representando por V_3 y V_2 los volúmenes consumidos respectivamente por ambas muestras, el número de miliequivalentes de aldehído contenidos en la solución venía dado por:

$$a = (V_3 - V_2 - V_1) N_{\text{NaOH}} (V_T/50)$$

en donde V_T representaba el volumen total de líquido de lavado.

De forma análoga se analizaba el aldehído retenido en los tubos burbujeadores. El líquido de estos tubos (que no contenía ácidos) se aforaba a 150 c. c. y de este volumen se tomaban dos muestras de 50 c. c. que se valoraban con solución 0,1 N de NaOH hasta $\text{pH} = 4,3$. El volumen medio gastado se representaba por V . En esta determinación se tomaba como blanco el líquido contenido en el último tubo burbujeador que se valoraba también hasta $\text{pH} = 4,3$. Llamando V_0 al volumen de NaOH ahora consumido, el número de miliequivalentes de aldehído era:

$$a' = 3(V - V_0)N_{\text{NaOH}}$$

Así, pues, el número total de miliequivalentes de aldehído venía dado por la suma ($a + a'$).

Desgraciadamente el método que acaba de describirse, que es similar al citado por Mitchell y Kolthoff (12) en su libro *Organic Analysis*, sólo permitió reproducir un 75-80% del aldehído contenido en las mezclas de composición conocida ensayadas.

El CO_2 se determinó precipitando el ión $\text{CO}_3^{=}$ de la solución de NaOH de los burbujeadores en forma de CO_3Ba y valorando el ión OH^- con ácido oxálico 0,4 N. Por diferencia con el volumen de ácido oxálico consumido por un blanco de la misma sosa, se conocía el número de equivalentes de OH^- desaparecidos por reacción con el CO_2 .

COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES

Del examen bibliográfico de los procesos de oxidación catalítica de p-dialquilbencenos se deduce que el V_2O_5 es el componente más frecuente de los catalizadores empleados. Por esta razón los cuatro catalizadores que se han ensayado contenían V_2O_5 como componente activo, variando en cada caso los soportes, promotores y modificadores.

Las composiciones y características de dichos catalizadores, se resumen en la tabla I.

TABLE I
Catalizadores ensayados

CATALIZADOR	SOPORTE	COMPOSICIÓN	PROCEDENCIA
T-1	Alúmina	89,5 % Al_2O_3 , 6,2 % V_2O_5 , 2,9 % molibdato de hierro, 1,4 % P_2O_5	Preparado en el laboratorio
T-2	Sílica-gel	55 % SiO_2 , 33 % SO_4K_2 , 10 % V_2O_5	Davison Chemical Corporation
T-3	Sílica-gel	85 % SiO_2 , 15 % V_2O_5	Preparado en el laboratorio
T-4	Sílica-gel	55 % SiO_2 , 33 % SO_4K_2 , 10 % V_2O_5	Preparado en el laboratorio

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE LOS MISMOS

A) OXIDACIÓN DEL p-CIMENO: ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Con el fin de seleccionar el catalizador más adecuado se estudió la oxidación del p-cimeno en presencia de cuatro catalizadores. Con cada uno de ellos se estudió la influencia de las variables, temperatura, relación molar O_2 /hidrocarburo R_M , y razón M/F_T ,* sobre los rendimientos de los distintos productos, para lo cual se efectuaron series de experiencias en las que se variaba una de las variables mientras las dos restantes permanecían constantes. El agente oxidante fue siempre el aire.

Los resultados obtenidos se resumen en las tablas II, III y IV y se representan en las figuras 3, 4 y 5.

Con el catalizador T-3 sólo se obtuvieron trazas de productos sólidos. Por esta razón no se informa sobre él.

Los rendimientos se expresan en moles de producto por cien de hidrocarburo alimentado. Las conversiones representan el número de moles transformadas en productos por cien de hidrocarburo siendo por ello su magnitud igual a la suma de los rendimientos de los distintos productos analizados.

Los productos identificados a lo largo de esta investigación fueron, el p-tolualdehído, los ácidos p-toluico, tereftálico y maleico, la p-benzoquinona, el CO_2 y el CO .

Es de destacar que la p-benzoquinona sólo se encontró entre los productos del catalizador T-1 a los cuales comunicaba un intenso color pardo. Por el contrario, los productos obtenidos con los catalizadores T-2, T-3 y T-4 fueron de color blanco.

La actividad oxidante óptima de los distintos catalizadores no se presentó en el mismo rango de temperaturas. Así mientras el catalizador T-1 presentó este

* Cociente entre la masa de catalizador en grs. y el caudal molar de mezcla alimento (aire + hidrocarburo) en moles/hora.

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE VAPOR DE DERIVADOS...

TABLA II

Catalizador T-1: Oxidación de p-cimeno

T°C	R _M	M/F _T	AC. P-TO- LUICO %	AC. TEREF- TÁLICO %	AC. MALEICO %	CO ₂ %	CONVER- SIÓN %
315	75	197	7,3	2,4	7,2	9,2	24,0
330	75	198	9,3	5,7	12,1	11,1	38,0
342	75	198	7,1	6,0	17,8	15,0	46,0
358	75	197	8,6	2,4	22,5	26,1	61,0
388	75	196	4,1	1,0	26,7	36,1	68,0
340	60	195	8,1	6,1	14,5	13,0	41,8
340	62	197	7,9	5,9	14,0	11,4	39,2
340	19	198	5,0	4,0	16,6	11,8	37,5
340	26	194	7,8	4,6	14,8	11,5	32,7
340	40	192	7,4	7,8	12,5	10,7	38,5
340	86	197	6,4	4,4	13,4	14,3	38,5
340	70	198	8,1	7,4	15,8	16,1	47,3
340	70	171	7,5	5,8	16,0	14,0	43,3
340	70	147	5,6	6,6	18,8	13,5	44,5
340	70	122	5,6	5,8	22,4	12,1	46,0

TABLA III

Catalizador T-2: Oxidación de p-cimeno

T°C	R _M	M/F _T	AC. P-TO- LUICO %	AC. TEREF- TÁLICO %	AC. MALEICO %	CO ₂ %	CONVER- SIÓN %
310	43	130	2,4	1,3	20,2	35,1	59,0
300	43	132	6,9	3,1	19,0	27,4	57,2
288	43	133	9,0	4,5	19,9	20,5	54,0
272	43	133	19,4	4,2	18,4	18,0	60,0
260	43	130	17,1	2,2	10,8	12,4	42,6
245	43	131	4,1	0,6	7,0	8,3	20,0
272	29	128	15,1	2,2	10,9	14,6	42,7
272	43	130	19,4	4,2	18,4	18,0	60,0
272	65	131	11,5	4,8	17,5	16,1	50,0
272	71	133	11,1	5,5	16,6	18,0	51,2
272	43	130	19,4	4,2	18,4	18,0	60,0
272	43	110	17,9	4,8	15,5	14,9	53,1
272	43	91	16,9	4,5	14,9	12,5	48,9
272	43	71	11,9	4,9	9,1	4,6	30,5

TABLE IV
Catalizador T-4: Oxidación de p-cimeno

T°C	R _M	M/F _T	AC. P-TOLUICO %	AC. TEREF- TÁLICO %	AC. MALEICO %	CO ₂ %	CONVER- SIÓN %
300	52	108	2,9	1,3	26,5	49,0	80,0
277	54	108	4,95	4,75	19,5	35,0	64,2
260	55	108	6,0	1,0	16,9	33,6	57,5
240	55	108	8,6	0,9	8,0	21,5	39,0
220	55	108	7,6	0,4	8,0	27,4	43,4

óptimo en el intervalo 320-360° C, los catalizadores T-2 y T-4 no pudieron ser estudiados en esta zona por manifestar una actividad oxidante excesivamente energética. De ahí que los resultados de estos últimos correspondan a temperaturas inferiores a 300° C.

Del examen de los datos se desprenden los siguientes hechos:

a) Para un mismo catalizador, a medida que los distintos productos de reacción corresponden a grados de oxidación más avanzados, los máximos de las curvas de rendimiento correspondientes se desplazan hacia las temperaturas más elevadas.

b) También en el caso de las relaciones molares el desplazamiento de los máximos de las curvas de rendimiento sigue la misma ley indicada en a).

c) En el intervalo estudiado, el aumento de la relación M/F_T favorece la formación de los ácidos p-toluico y tereftálico. En el caso del ácido maleico se observa el mismo hecho en todos los catalizadores a excepción del T-1.

Con objeto de facilitar la comparación de los resultados, se representa en la figura 6 curvas de rendimientos conjuntos (ácido tereftálico + ácido p-toluico y ácido tereftálico + ácido p-toluico + ácido maleico) para los tres catalizadores.

Tal como esta figura indica, los rendimientos máximos conjuntos (ácido tereftálico + ácido p-toluico) son:

Catalizador T-1	15,0 %
Catalizador T-2	23,6 %
Catalizador T-4	10,0 %

Y los rendimientos máximos conjuntos (ácido p-toluico + ácido tereftálico + ácido maleico):

OXIDACIÓN DE P-CIMENO CATALIZADOR T-1

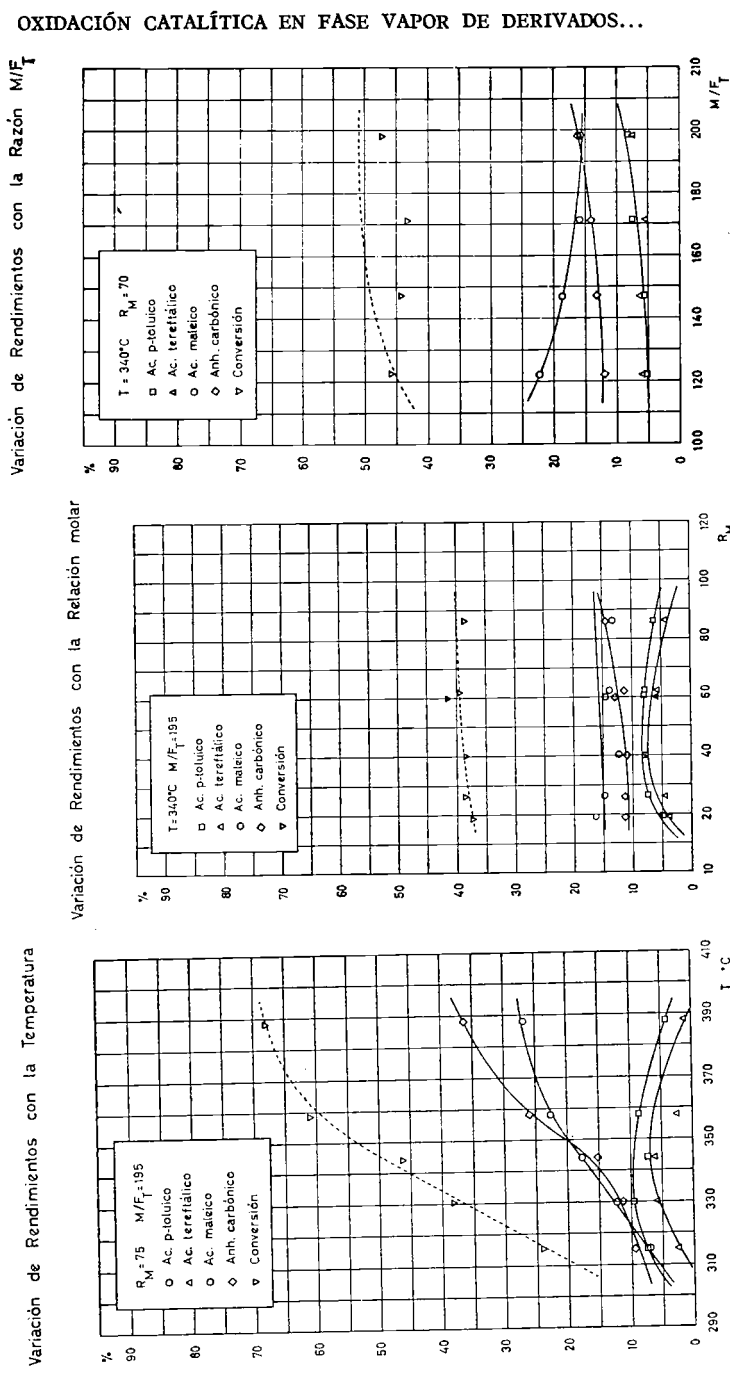


Fig. 3

OXIDACIÓN DE P-CIMENO
CATALIZADOR T-2

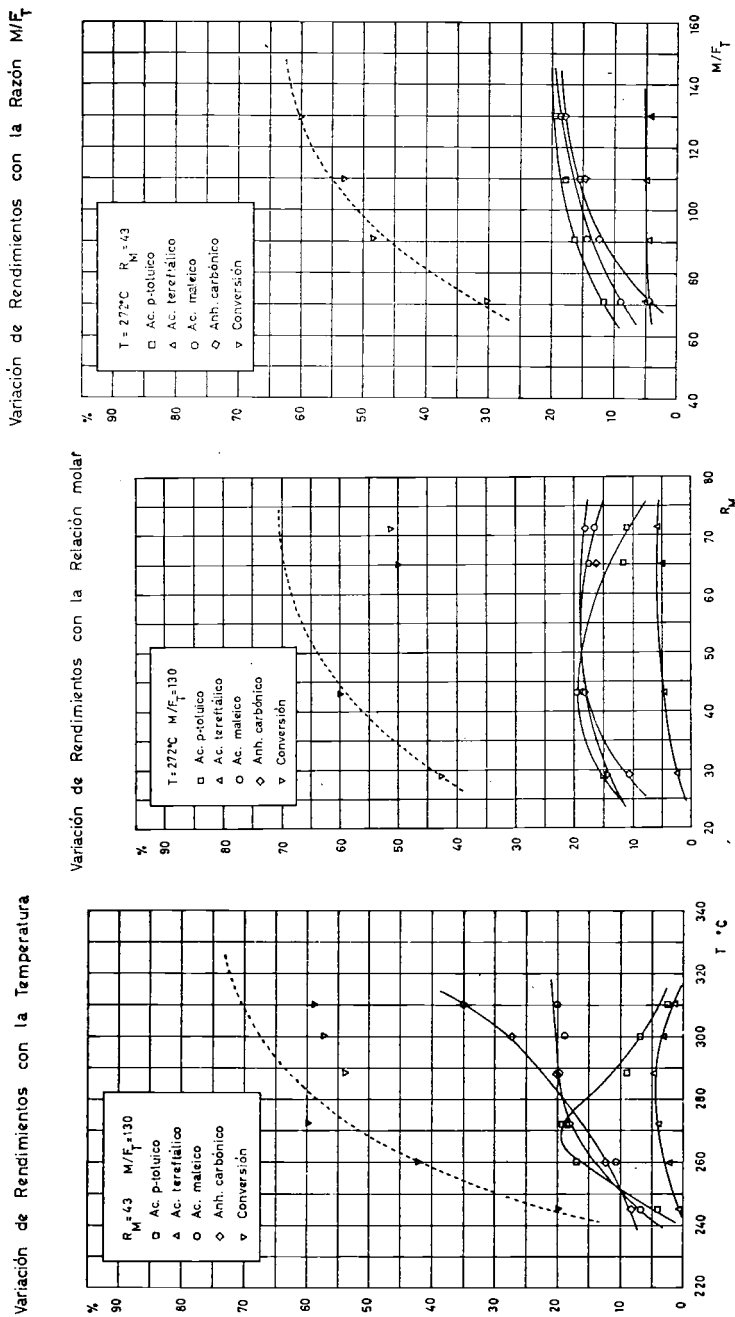


FIG. 4

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE VAPOR DE DERIVADOS...

Catalizador T-1	33,0 %
Catalizador T-2	42,0 %
Catalizador T-4	30,7 %

El valor potencial de los resultados presentados queda más patente si se tienen en cuenta los siguientes hechos:

- a) El ácido p-toluico es un producto de gran utilidad por ser fácilmente transformable en ácido tereftálico (13, 14, 15, 16).
- b) Como es sabido el ácido maleico tiene actualmente un gran valor comercial.
- c) El ácido maleico, por su gran solubilidad en agua, puede separarse fácilmente de los ácidos benceno-carboxílicos que se originan simultáneamente.
- d) En estos procesos la transformación del hidrocarburo en productos no es total. En las condiciones óptimas las conversiones oscilaron para los distintos catalizadores entre 40 y 65 %.

OXIDACIÓN DE P-CIMENO CATALIZADOR T-4

Variación de Rendimientos con la Temperatura

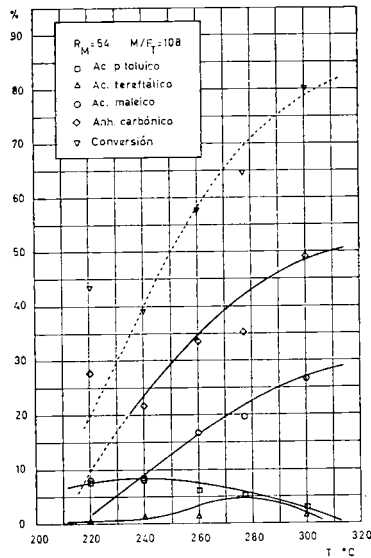


FIG. 5

COMPARACIÓN DE CATALIZADORES

EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS RENDIMIENTOS CONJUNTOS

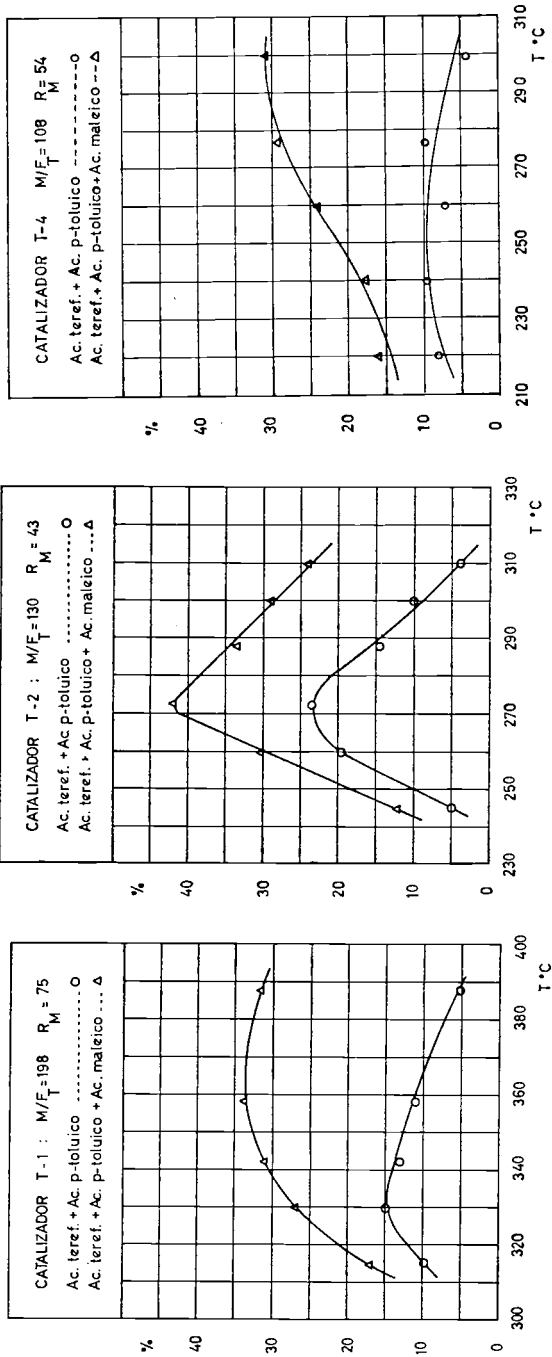


FIG. 6

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE VAPOR DE DERIVADOS...

Es evidente que dadas las circunstancias indicadas y la indudable economía del agente oxidante requerido, no se puede excluir la posibilidad de que los procesos de oxidación de p-dialquilbencenos en fase vapor lleguen a tener interés comercial en el futuro.

B) OXIDACIÓN DEL P-XILENO

1) Aplicación del catalizador T-4 a la oxidación del p-xileno

La oxidación del p-xileno fue estudiada en presencia del catalizador T-4 según el esquema descrito para cada uno de los catalizadores en el caso del p-cimeno.

Los resultados obtenidos se dan en las tablas V y VI y se representan en las figuras 7 y 8. Del examen de los mismos se desprendieron los siguientes hechos:

a) El catalizador T-4 no manifestó actividad catalítica específica para la formación de ácido tereftálico cuando se aplicó a la oxidación del p-xileno.

TABLA V

Catalizador T-4: Oxidación de p-xileno

T°C	R _M	M/F _T	AC. P-TO-	AC. TEREF-	AC. MALEICO	CO ₂	CONVER-
			LUICO	TÁLICO			
			%	%	%	%	%
315	31	115	2,9	0,5	16,0	57,8	77,2
300	30	115	6,1	0,7	13,6	49,0	69,4
285	30	115	7,6	1,1	13,0	36,0	57,7
270	31	115	8,2	1,0	10,0	26,0	45,2
255	32	115	10,4	0,9	8,7	26,0	46,0
240	31	115	14,2	0,8	6,9	18,6	40,5
220	30	170	22,2	2,1	8,5	30,8	63,6
200	30	170	24,3	1,3	8,6	28,5	62,7
185	30	170	—	—	5,5	12,0	17,5
285	95	105	3,3	1,0	13,5	54,5	72,3
285	60	105	3,9	0,5	8,3	40,5	53,2
285	47	105	6,0	0,3	7,8	38,0	52,1
285	30	105	7,1	0,9	7,6	33,0	48,6
285	19	105	5,1	0,5	5,8	25,0	36,4

TABLA VI

Catalizador T-4: Oxidación de p-xileno

T°C	R _M	M/F _X	P-TOLUAL- DEHIDO %	AC. P-TO- LUICO %	CO ₂ %	CONVER- SIÓN %	P-XILENO SIN TRANSFORMAR %
220	30	7550	0,83	2,77	1,1	4,7	95,3
220	30	13150	0,95	4,8	1,5	7,3	92,7
220	30	17800	1,18	7,9	2,0	11,1	88,9
220	30	22800	2,05	12,4	3,8	18,3	81,7
220	30	36700	4,5	19,6	6,4	30,6	69,4

OXIDACIÓN DE P-XILENO

CATALIZADOR T-4

Variación de Rendimientos con la Temperatura

Variación de Rendimientos con la Relación molar

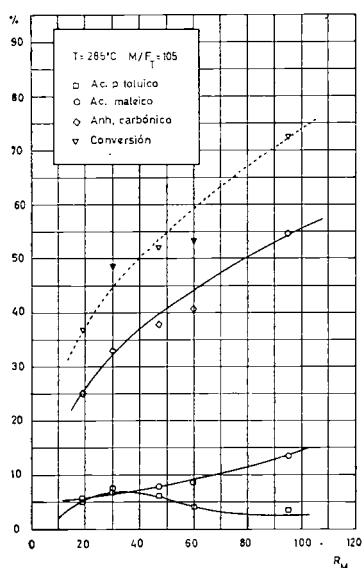
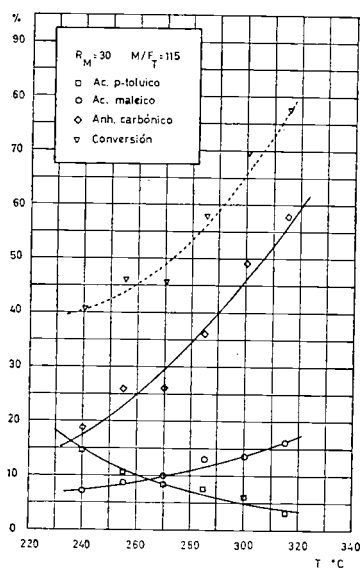


FIG. 7

OXIDACIÓN DE P-XILENO

CATALIZADOR T-4

VARIACION DE RENDIMIENTOS CON LA RAZON M/F_x

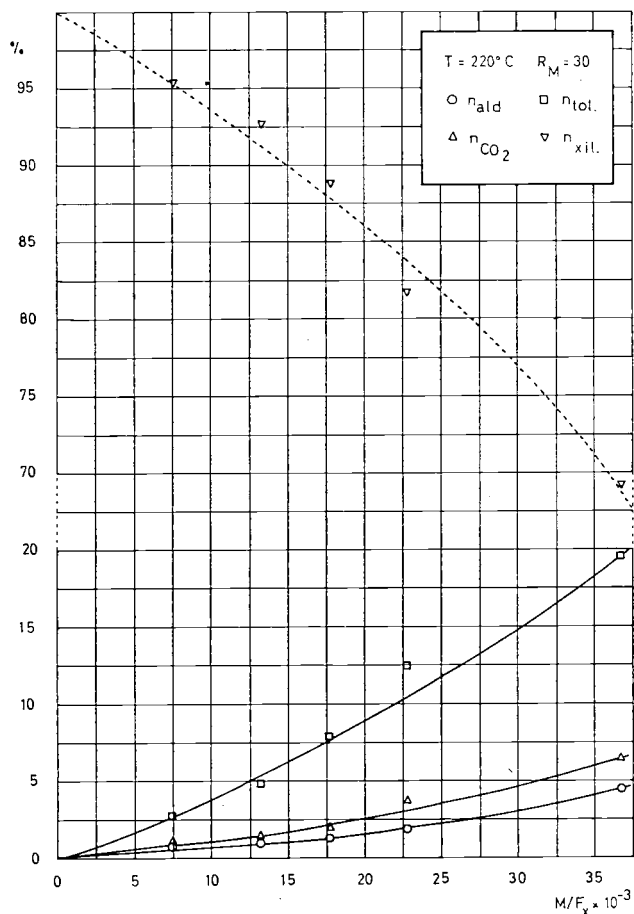


FIG. 8

b) Los rendimientos de ácido p-toluico aumentaron continuamente a medida que disminuía la temperatura.

c) La curva de variación del rendimiento de ácido p-toluico con la relación molar O_2 /hidrocarburo presentó un máximo bien definido.

d) Las curvas de rendimientos frente a M/F_x presentaron pendientes crecientes con aquella magnitud.

Debe señalarse que las experiencias correspondientes al estudio de la variación de los rendimientos con la relación M/F_x formaban parte de un plan más amplio encaminado a intentar un estudio cinético del proceso. Por esta razón en tales experiencias el catalizador no fue sometido a la etapa final de calefacción en corriente de aire. El escaso significado de los resultados de aquel estudio no justificó su inclusión en el presente resumen (17).

2) *Discusión del mecanismo probable de reacción*

Cuando al finalizar las experiencias efectuadas a baja temperatura ($T < 260^\circ\text{C}$) se calentaba el catalizador hasta unos 350°C en corriente de aire exento de hidrocarburo, se observaba visualmente una salida, en ocasiones considerable, de productos sólidos. Este hecho se observó tanto en la oxidación del p-cimeno como en la del p-xileno, viéndose que la intensidad con que se presentaba aumentaba al descender la temperatura hasta un máximo comprendido entre 200 y 220°C . A 185°C el catalizador no manifestó actividad alguna y prácticamente ya no se obtuvieron productos durante la calefacción final.

Este fenómeno resultó de gran interés práctico ya que en las experiencias en que se presentaba se alcanzaron los máximos rendimientos de ácido p-tolúico. Por ello se creyó justificado planear algunas experiencias que aportasen información sobre su naturaleza.

La aparición de productos después de haber suprimido la alimentación de hidrocarburo indicaba, o bien una condensación física, o bien una adsorción física o química del reaccionante o de alguno de sus productos de reacción sobre el catalizador.

Dado que la cantidad de productos que se originaban durante la etapa final de calefacción era considerable, se pensó que si se efectuaban dos experiencias en las mismas condiciones, y se conducían sus respectivas etapas finales en corriente de aire y de nitrógeno, las diferencias obtenidas en la distribución de productos aportarían alguna indicación sobre la naturaleza probable del compuesto retenido.

Los resultados de tales experiencias de comparación se resumen en la tabla VII. De los datos de ésta se desprenden claramente los siguientes hechos:

a) Mientras a 285°C los rendimientos de los distintos productos son prácticamente iguales en las dos experiencias que se comparan, a 200°C estos resultan ser muy distintos.

b) Los rendimientos de ácido p-tolúico, ácido maleico y CO_2 son considerablemente mayores en la experiencia finalizada en corriente de aire.

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE VAPOR DE DERIVADOS...

c) El rendimiento de p-tolualdehído es menor en la experiencia finalizada en corriente de aire.

El hecho de que la etapa final de calefacción no tenga casi influencia a 285°C y que en cambio origine variaciones importantes a 200°C, parece probar que mientras a 285°C el catalizador no retiene reaccionantes ni productos, a 200°C esta retención es considerable.

Los conocimientos actuales sobre Adsorción permiten dibujar curvas de variación de la cantidad de sustancia adsorbida con la temperatura del tipo representado en la figura 9 las cuales sugieren la posibilidad de que a temperaturas

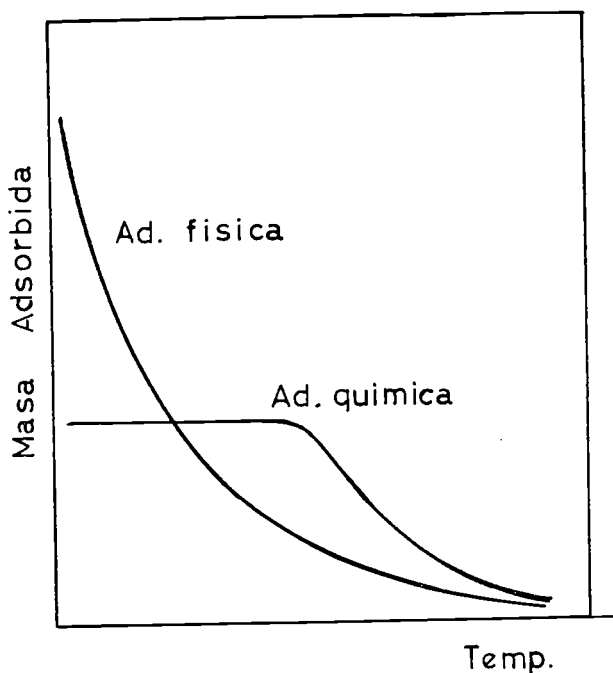


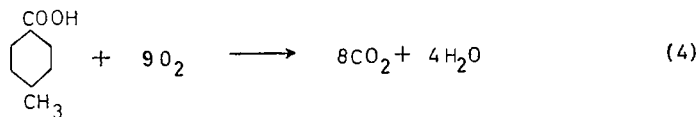
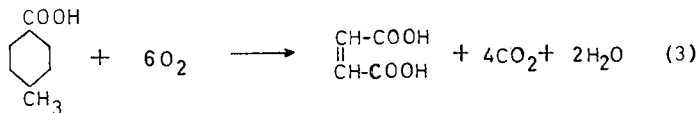
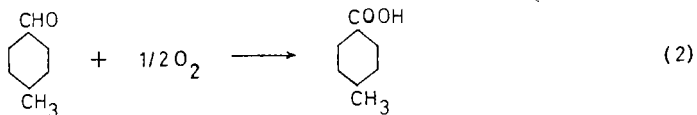
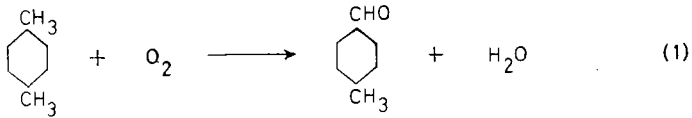
FIG. 9

suficientemente bajas la retención aludida consiste en una adsorción del p-xileno o de alguno de sus productos de oxidación sobre el catalizador. La posibilidad de condensaciones físicas en el interior del reactor debe excluirse en este caso dadas las elevadas tensiones de vapor de los productos conocidos en el intervalo

de temperaturas estudiado, las altas relaciones aire/hidrocarburo utilizadas y la gran turbulencia reinante en el lecho catalítico.

A continuación se tratará de discutir más ampliamente este hecho con el fin de establecer cual es el producto adsorbido más probable.

Algunas de las reacciones que pueden tener lugar en el sistema estudiado son:



Es evidente que las reacciones (1) y (2) requieren cantidades muy pequeñas de oxígeno y por ello pueden transcurrir en ausencia de este gas a expensas del oxígeno adsorbido en el catalizador de V_2O_5 , por interacción de una molécula del reaccionante adsorbida en un centro activo, con uno o dos átomos de oxígeno situados en centros activos vecinos seguramente de naturaleza distinta.

Tal posibilidad está de acuerdo con los resultados obtenidos por Simard, Steger y Arnott (18) según los cuales una mezcla de o-xileno y nitrógeno puro, al atravesar un lecho catalítico de V_2O_5 originaba productos de reacción tales como el o-tolualdehído, el anhídrido ftálico e incluso CO_2 .

De acuerdo con lo indicado es evidente que las reacciones (1) y (2) podrán transcurrir en proporción apreciable durante las calefacciones en corriente de nitrógeno, y que, por el contrario las (3) y (4) únicamente tendrán influencia sobre la distribución de productos en los casos de calefacción en corriente de aire.

OXIDACIÓN CATALÍTICA EN FASE VAPOR DE DERIVADOS...

Como ya se ha dicho, los rendimientos de ácido p-toluico, ácido maleico y CO_2 fueron mayores en las experiencias terminadas en corriente de aire. Este hecho permite excluir el ácido p-toluico entre los posibles productos adsorbidos ya que si este se hallara sobre el catalizador en el momento de empezar la calefacción antes descrita, su rendimiento se elevaría cuando aquélla transcurriese en corriente de nitrógeno, dado que en atmósfera inerte el ácido p-toluico experimentarías las reacciones de degradación (3) y (4) en mucha menor extensión.

Por otra parte dada la facilidad con que el grupo aldehído puede ser oxidado a ácido, y la insignificante proporción de oxígeno que requiere este proceso, si se admitía que al terminar una experiencia, el p-tolualdehído se hallaba adsorbido sobre el catalizador, la calefacción final en corriente de nitrógeno proporcionaba las condiciones óptimas para llegar a elevados rendimientos de ácido p-toluico ya que, una vez éste formado, la ausencia de oxígeno impediría o limitaría grandemente las ulteriores oxidaciones del ácido p-toluico que, como se ha visto, requieren cantidades considerables de aquel gas. Como puede verse en tabla VII los resultados se oponen claramente a esta hipótesis.

TABLA VII

Comparación de experiencias finalizadas en corriente de aire y de nitrógeno

T	R _M	M/F _T	AC. TE-			P-TOLUAL-		
			AC. P-TO- LUICO	REF- TÁLICO	AC. MA- LEICO	CO ₂	DE- HIDO	TERMINACIÓN
285	30	115	7,6	1,1	13,0	36,0	—	aire
285	30	115	7,1	0,9	11,4	33,0	—	nitrógeno
200	30	170	24,3	1,35	8,6	28,5	—	aire
200	30	170	13,1	0,5	1,6	6,3	—	nitrógeno
200	32	165	28,0	1,4	5,6	27,3	4,9	aire
200	33	164	17,8	0,9	2,1	8,7	9,3	nitrógeno

Si, por el contrario, se supone que el compuesto adsorbido es el p-xileno, todos los hechos observados pueden interpretarse satisfactoriamente.

Recordando que la reacción (1) requiere únicamente 2 átomos de oxígeno, se puede admitir que esta pueda tener lugar durante la calefacción en corriente de nitrógeno, a expensas del oxígeno adsorbido en los centros activos del catalizador. Por otra parte, en atmósfera inerte, la oxidación subsiguiente del aldehído será solamente parcial y, en el caso extremo de ser cuantitativa, terminará en el ácido p-toluico. Por el contrario, cuando la calefacción final transcurra en corriente de aire, el p-tolualdehído, muy sensible a los agentes oxidantes, será oxidado casi en su totalidad a otros productos y deberá observarse un descenso en su rendimiento asociado a un aumento de los rendimientos de los productos originados en su oxidación.

Como puede verse en la tabla VII los datos pusieron de manifiesto la existencia de estas variaciones y por ello hubo de admitirse como probable la adsorción del p-xileno.

Finalmente, debe resaltarse que las curvas de rendimiento frente a M/F_x (F_x = caudal molar horario de hidrocarburo alimentado) obtenidas al oxidar el p-xileno con el catalizador T-4 (fig. 8) presentaron pendientes continuamente crecientes con M/F_x . Tales curvas solo pudieron ser interpretadas admitiendo que las ecuaciones de velocidad correspondientes al p-tolualdehído y al p-xileno contenían términos del tipo $1/(1 + kp_x)^2$ (donde p_x = presión parcial de hidrocarburo) que, de acuerdo con las ideas de Langmuir sobre la catálisis heterogénea implican que la reacción entre el hidrocarburo y el oxígeno tiene lugar entre estos reaccionantes adsorbidos sobre el catalizador probablemente en centros activos de distinta naturaleza (19).

3) *Ensayos a presión reducida*

Se observó que los catalizadores T-2 y T-4 originaban rendimientos muy bajos de ácido tereftálico. Todas las experiencias con estos catalizadores, por las razones antes expuestas, se habían realizado a temperaturas relativamente bajas. Por ello, dado que el ácido tereftálico era el producto de menor tensión de vapor entre todos los que se originaban en el proceso, se pensó en la posibilidad de que este ácido pudiera condensar en el interior del reactor. Tal sospecha pudo ser excluida después de efectuar dos experiencias a presión reducida que demostraron que una marcada disminución de la presión no originaba variaciones significativas en la distribución de los productos de reacción. En la tabla VIII se comparan los datos correspondientes a experiencias efectuadas a presión normal y reducida.

TABLA VIII

P mm. Hg	T°C	R _M	M/F _T	AC. P-TO- LUICO %	AC. TE- REFTÁLICO %	AC. MA- LEICO %	CO ₂ %
760	255	32	115	10,4	0,9	8,7	26,0
250	255	35	120	9,1	0,6	10,0	26,8
760	220	30	170	22,2	2,1	8,5	30,8
250	220	33	170	20,9	1,6	10,4	33,0

4) *Variación de la actividad del catalizador*

Durante las experiencias se observó que la salida de productos no era uniforme. Así durante un tiempo variable (aproximadamente 1 hora) desde el comienzo de éstas no se observaba formación alguna de productos. Este período de aparente inactividad del catalizador finalizaba cuando empezaba a aparecer un tenue empañamiento blanquecino sobre las paredes de vidrio del tren de retención. A partir de este momento, la salida de productos se intensificaba visiblemente observándose en algunos puntos del sistema colector una rápida acumulación de terrones blancos. Después de un período de 1,5-2 horas en el que los productos seguían apareciendo al parecer uniformemente, el ritmo de salida de éstos disminuía visiblemente.

Tales hechos ponían de manifiesto una clara variación de la actividad del catalizador. Sin embargo las observaciones realizadas eran puramente visuales y requerían una confirmación cuantitativa.

A este fin se planeó una experiencia de larga duración dividida en varios períodos analizados separadamente. Los resultados obtenidos se dan en tabla IX y como puede verse confirman con suficiente claridad la existencia de las variaciones de actividad aludidas.

TABLA IX

Catalizador T-4: Oxidación de p-xileno.—Variación de actividad del catalizador

PERÍODO	T°C	R _M	M/F _T	AC. P-TOLUICO %	CO ₂ %	CONVERSIÓN %
1.º	200	30	115	7,05	2,2	9,25
2.º	200	30	115	7,90	1,8	9,70
3.º	200	30	115	3,70	1,5	5,20

La aparente inactividad inicial pareció justificada por el hecho de haber operado a temperaturas inferiores a las utilizadas normalmente en este tipo de catalizadores. Sin embargo, la subsiguiente activación pareció contradecir aquella supuesta falta de actividad. Como hipótesis probable que permite comprender ambos fenómenos se da la siguiente:

Admitida la adsorción del p-xileno sobre el catalizador y siendo la velocidad de formación de productos proporcional a la fracción de centros activos ocupada por el hidrocarburo, la activación descrita parece corresponder a un período de saturación del catalizador por el p-xileno. A medida que transcurre el tiempo aumenta el número de centros activos ocupados por moléculas de p-xileno y paralelamente la velocidad de aparición de los productos. Este aumento persiste hasta que se alcanza un estado estacionario (saturación de los centros activos) o más probablemente hasta el momento en que, a causa de la baja temperatura de trabajo, el efecto de aumento de la velocidad de formación de productos antes descrito es compensado por el de la disminución del número de centros activos

debido a la regeneración incompleta del catalizador. (*) Se comprende pues que a partir de este momento se iniciará el predominio del efecto de la regeneración incompleta del catalizador, hecho que deberá acusarse en una disminución de la velocidad de formación de productos y corresponderá a la etapa de desactivación.

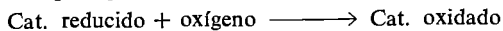
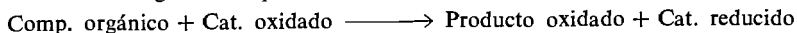
5) *Influencia de las etapas de transferencia de materia*

Como es sabido, se admite generalmente que las reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos transcurren a través de siete etapas sucesivas. En consecuencia las etapas suficientemente rápidas no influirán sobre la velocidad del proceso global cuya magnitud vendrá determinada por la velocidad de la etapa más lenta o etapa controlante. Y dada la complejidad de la expresión de velocidad que se obtiene cuando se consideran todas las etapas, tiene gran interés conocer qué etapas transcurren con rapidez suficiente para poder prescindir de ellas y de este modo llegar a expresiones de velocidad más simples.

Tratándose de un lecho fluidizado en el que el pequeño tamaño de las partículas determina una gran superficie total, pueden excluirse las etapas segunda y sexta de transferencia de reaccionantes y productos a través de los poros del catalizador.

Por otra parte en un sistema de flujo como el utilizado era fácil probar si las velocidades correspondientes a las etapas primera y séptima (transferencia de reaccionantes desde el seno del gas a la superficie del catalizador y de productos desde la superficie del catalizador al seno del gas respectivamente) tenían alguna influencia sobre el proceso o por el contrario podían no ser tomadas en consideración por su rapidez. Para ello se efectuaron algunas experiencias en las que se variaban la masa M de catalizador y el caudal de hidrocarburo alimento F_x de forma que el cociente M/F_x permaneciera constante. De esta manera en igualdad de las restantes variables, se pudo estudiar la influencia de la velocidad de la corriente gaseosa (de la cual depende el espesor de la película

* Como se sabe en los procesos catalíticos del tipo estudiado la forma oxidada V_2O_5 es la responsable de la acción catalítica oxidante. Tal acción se interpreta de acuerdo con el siguiente esquema:



cuya segunda etapa representa la regeneración continua del catalizador a expensas del oxígeno del aire.

estacionaria y por tanto la velocidad de las etapas de transferencia de materia) sobre los rendimientos. Era evidente que si al crecer la velocidad lineal del gas los rendimientos de los distintos productos aumentaban, había de admitirse la influencia de aquellas etapas de transferencia de materia en el proceso global. Los resultados de las experiencias realizadas a este fin, representados en la figura 10 excluyen en este caso tal posibilidad.

CATALIZADOR T-4: OXIDACIÓN DE P-XILENO

INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE TRANSFERENCIA

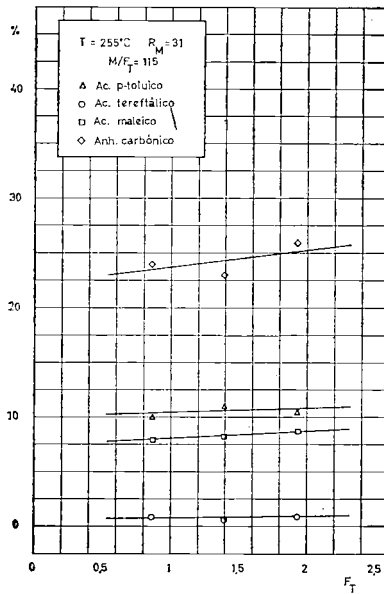


FIG. 10

CONCLUSIONES

Como consecuencia de la investigación desarrollada sobre la oxidación catalítica en lecho fluidizado de los hidrocarburos p-cimeno y p-xileno se pueden dar las siguientes conclusiones:

1) Los datos experimentales ponen de manifiesto que la obtención directa de ácido tereftálico por oxidación de p-cimeno y p-xileno, en fase vapor, presenta grandes dificultades. El máximo rendimiento de ácido tereftálico (7,8 % se alcanzó con el catalizador T-1 a 340° C.

2) Los resultados fueron más esperanzadores en cuanto a la obtención de otros productos de considerable valor industrial. Así, con el catalizador T-2, a 272° C, se llegó a los siguientes rendimientos conjuntos:

Acido tereftálico + Acido p-toluico	23,6 %
Acido tereftálico + Acido p-toluico + Acido maleico	42,0 %

cifras que expresadas como selectividad, es decir, número de moles de estos productos en 100 moles de reaccionante transformado, son:

Acido tereftálico + Acido p-toluico	39,0 %
Acido tereftálico + Acido p-toluico + Acido maleico	70,0 %

Estos resultados, dado que industrialmente el reaccionante no transformado se reciclaría, pueden tener cierto interés comercial.

3) Los productos detectados en la oxidación del p-cimeno y p-xileno fueron: p-tolualdehido, ácido p-toluico, ácido tereftálico, p-benzoquinona, ácido maleico, CO, CO₂ y agua. Se cree probable que dejaron de detectarse cantidades menores de otros productos.

4) Las curvas experimentales de rendimientos frente a temperatura y relación molar oxígeno/hidrocarburo siempre presentaron máximos. Tales máximos se desplazaban hacia las temperaturas y relaciones molares elevadas a medida que los productos correspondían a grados de oxidación superiores.

5) Parece demostrado que a bajas temperaturas ($T < 250^{\circ} \text{C}$) la reacción de oxidación en fase vapor de los derivados p-sustituídos ensayados, transcurre después de haberse adsorbido éstos sobre la superficie del catalizador, con los átomos de oxígeno del V_2O_5 del mismo.

6) Las curvas de distribución de los distintos productos de reacción no variaron al hacerlo la presión por debajo de 1 atmósfera.

7) Los datos experimentales parecen indicar que los procesos de oxidación en fase vapor de derivados p-sustituídos del benceno sólo son prometedores a bajas temperaturas.

8) Los datos experimentales demostraron que en el proceso de oxidación del p-xileno por aire a 255°C en lecho catalítico fluidizado, las etapas de transferencia de materia no eran controlantes del proceso global.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. R. RAFIKOV, B. V. SUVOROV: *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.* 82, 265 (1952).
2. S. R. RAFIKOV, B. V. SUVOROV: *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.* 82, 415 (1952).
3. S. R. RAFIKOV, B. V. SUVOROV: *Izvest. Akad. Nauk Kazakh. S. S. R.* No. 120 (1955).
4. B. V. SUVOROV, S. R. RAFIKOV: *U. S. S. R.*, 113.371.
5. J. L. INFUESTA, J. ALEMÁN VEGA: *Anal. Fis. y Quim.*, 44-B, 153 (1953).
6. H. SASAYAMA: *J. Chem. Soc. Japan*, 56, 281 (1953).
7. M. IMOTO, CHING-YUN HUENG: *J. Chem. Soc., Japan*, 57, 458 (1954).
8. FARBENFABRIKEN BAYER: *Ger*, 954.241.
9. S. K. BHATTACHARYYA, I. B. GULATI: *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1719 (1958).
10. E. COSTA, R. LATRE, L. J. ROS Y V. SÁNCHEZ: *Tercera Reunión Internacional sobre la reactividad de los sólidos* (1956).
11. E. COSTA, R. LATRE Y V. SÁNCHEZ: *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 52, B, 63 (1956).
12. J. MITCHELL JR., I. M. KOLTHOFF: *Organic Analysis*, Vol. I, p. 258.—Interscience Publishers Inc., New York.
13. S. AKIYOSHI, S. HASHIMOTO: *Kogaku Iho*, Kyushu Univ., 24, 75 (1951).
14. *Bataafsche Petroleum*: Dutch, 63.987.
15. *California Research Corp.*: U. S. 2.531.173.
16. *Richfield Oil Corp.*: Brit. 747.417.
17. A. FLORS: *Tesis Doctoral*, Universidad de Valencia (1962).
18. G. L. SIMARD, J. F. STEGER, R. J. ARNOTT Y L. A. SIEGEL: *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1424 (1955).
19. A. FLORS: *Tesis Doctoral*, Universidad de Valencia (1962).