



265915

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 252.962"
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA
LA PRODUCCION DE FORMALDEHIDO A BASE DE METANOL", a favor de
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA,
firma italiana, domiciliada en Largo Guido Donegani 1-2, MILAN
(Italia).

- . = . o . = . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de un catalizador a base de anhídrido molibídico, óxido de hierro y óxido de cobalto, para oxidar el metanol con el fin de formar formaldehído.

5. El invento es una mejora de la invención descrita en la patente principal Nº 252.962.

Sabido es que, aunque el anhídrido molibídico sólo es apto para catalizar la oxidación del metanol a formaldehído, da sin embargo, rendimientos de conversión bastante bajos, del 40% aproximadamente. Además, se sabe

10.



que para obtener conversiones elevadas (del 90% aproximadamente) se usa el anhídrido molíbdico en mezcla con uno o más de los óxidos de hierro, lantano, torio, neodimio, zinc, estaño, vanadio, tungsteno, cerio o samario.

5. Ahora hemos descubierto un catalizador a base de anhídrido molíbdico y óxido de hierro que está dotado de gran actividad, selectividad y productividad y en el que el óxido de cobalto se halla presente en porcentajes de pequeña escala.
10. La presencia de cobalto aumenta la actividad del catalizador binario correspondiente a base de molibdeno y hierro y permite, como demostraremos a continuación, aumentar notablemente los rendimientos de formaldehído. El catalizador según el invento que aquí se expone posee también muy buenas propiedades físicas; granulometría regular y uniforme, piezas pequeñas y gran resistencia mecánica; todas esas propiedades son factores esenciales para un óptimo rendimiento catalítico.
En efecto, el catalizador se prepara en forma de
20. gránulos equidimensionales, por ejemplo cilindros pequeños cuya altura es igual a su diámetro, y este hecho no solamente proporciona la distribución de los gases reactivos en la propia masa catalítica, sino que además permite reducir las caídas de presión y su aumento con el tiempo.
25. A su vez, las bajas caídas de presión permiten emplear gránulos de partículas pequeñas, por ejemplo de 3 a 4 mm, que hacen posible el empleo de tubos de pequeño diámetro, por ejemplo de 15 mm, en la construcción del reactor.
Este hecho ofrece la notable ventaja de proporcionar relaciones elevadas entre la superficie de los
- 30.



265915

tubos y el volumen del catalizador y, por consiguiente, un control térmico eficaz de la reacción, derivándose así ventajas tanto en la eficiencia de los reactores como en los rendimientos de la reacción.

5. La gran resistencia mecánica del catalizador permite su reparto a grandes distancias, cosa que no era posible con los catalizadores antes conocidos a causa de que se desmenuzaban, y no limita la altura de llenado de los tubos en el reactor.

10. El catalizador que reivindicamos presenta un porcentaje medio de carga de rotura a la compresión no inferior a 7 kg para un gránulo cilíndrico de 3,5 mm de altura y de diámetro.

15. Otra ventaja de este invento consiste en que el catalizador está siempre listo para el uso y no requiere activación en el reactor de metanol.

20. En efecto, la activación se lleva a cabo durante la preparación del catalizador por medio de un tratamiento térmico progresivo y según un diagrama muy bien definido de temperatura y tiempo.

La elevada temperatura de activación asegura al catalizador resistencia a las sollicitaciones térmicas a que se halla sometido en el reactor.

25. Otra ventaja de este invento consiste en que el catalizador se prepara con grandes rendimientos en relación con los reactivos empleados: sales de molibdeno, de hierro y de cobalto.

30. El catalizador a que se refiere este invento consta de 78-81% de MoO_3 , 15,5-17,5% de Fe_2O_3 y 1,2-2,6% de Co.



En el producto acabado, la relación de peso Mo/Fe corresponde a 4,2-4,8 y la relación de peso Mo/Co corresponde a 20,0-45,0. La composición óptima corresponde a una relación de peso Mo/Fe = 4,25 + 4,6 y a una relación de peso Mo/Co = 20 + 30.

5.

Si el catalizador contiene menos del 1,2% de Co (relación de peso Mo/Co superior a 45), la influencia del Co es nula y la actividad del ternario resulta igual a la del correspondiente compuesto binario Mo/Fe.

10.

Por el contrario, si el catalizador más del 2,6% de Co (relación de peso Mo/Co inferior a 20), la influencia del Co se vuelve negativa y los catalizadores resultantes dan conversiones de metanol a formaldehído inferiores a las obtenidas con los catalizadores binarios Mo-Fe.

15.

Por lo tanto, según el invento que aquí se expone el cobalto tiene una acción catalítica específica sobre la oxidación del metanol a formaldehído, con tal de que se le mezcla en concentraciones adecuadas con el anhídrido molibdicó y el óxido de hierro.

20.

Según la patente previa norteamericana 2,812,309, el elemento cobalto se ha considerado como una impureza inofensiva cuando está contenido en cantidades inferiores a 0,001%; pero dicha patente norteamericana no atribuye al cobalto actividad catalítica ninguna.

25.

Respecto a la tolerancia a las impurezas, hemos descubierto que el catalizador activado con Co es insensible a la presencia de Al y Mg, incluso cuando su contenido asciende a 0,3% de cada uno, insensible a la presencia de Cr y Si en cantidades de 0,1% de cada uno, e insensible

30.

265915

21



a la presencia de Ca en cantidades de 0,3%. Respecto al punto de vista estructural, el catalizador activado con Co muestra un grado elevadísimo de cristalinidad al examen con los rayos X, mientras que los catalizadores antes conocidos muestran una estructura amorfa o, todo lo más, una estructura comprendida entre la cristalina y la amorfa.

5.

La preparación del catalizador de acuerdo con este invento consiste en esencia en añadir la cantidad óptima de óxido de cobalto como tal, o como hidróxido o sal, a un precipitado de molibdato de hierro. La mezcla preferida es la de los molibdatos de hierro y el molibdato de cobalto. La preparación del catalizador según el invento que aquí se expone difiere además de los métodos conocidos por el particular tratamiento mecánico y la elevada temperatura de activación.

10.

15.

En esencia, el procedimiento comprende cierto número de operaciones interdependientes que tienen efectos complementarios.

20.

Estas operaciones son:

- a) precipitación del molibdato de hierro a partir de soluciones diluídas de molibdatos y sales de hierro;
- b) lavado del precipitado para eliminar las sales solubles formadas en la reacción entre los molibdatos y las sales de hierro;
- c) secado del precipitado filtrado, hasta que el contenido de agua se reduzca al 40-50% y de preferencia al 45-47 de su peso;
- d) precipitación del molibdato de cobalto a partir de soluciones diluídas de molibdatos y de sales de cobalto,

30.

265915



- o precipitación de otro compuesto cobaltoso;
- e) lavado del precipitado para eliminar las sales solubles formadas en la reacción entre las sales de cobalto y los molibdatos o entre las sales de cobalto y otro agente precipitante;
5. f) secado del precipitado lavado y filtrado que se obtiene según e) a fin de reducir su contenido de agua al 40-60% de su peso;
- g) mezcla por tratamiento plástico (por ejemplo, laminación de las dos tortas secadas como en c) y f));
10. h) moldeo del catalizador en gránulos equidimensionales regulares (por ejemplo, cilindros pequeños con altura igual al diámetro);
- i) secado gradual en el tiempo, a temperaturas progresivamente crecientes hasta 120°C, según un diagrama de temperatura/tiempo del tipo que se detalla en el ejemplo 1;
15. l) activación del catalizador secado mediante tratamiento térmico a temperaturas gradualmente crecientes hasta un máximo de 450°C y según un diagrama tiempo/temperatura del tipo que se detalla en el ejemplo 1.
20. Ninguna de las operaciones reseñadas puede omitirse o variarse más allá de los límites indicados sin perjudicar los resultados finales. Las consideraciones que siguen demuestran lo que hemos afirmado antes; los óxidos hidratados de molibdeno y de hierro tienen que precipitarse juntos, pues la precipitación separada y su mezcla mecánica subsiguiente dan por resultado catalizadores que no son selectivos; el óxido de cobalto hidratado, por el contrario, puede precipitarse tanto junto con el óxido de molibdeno hidratado como por separado y luego mezclarse mecánicamente
- 25.
- 30.

265915 21



- con los óxidos hidratados de molibdeno y hierro; un lavado insuficiente de la mezcla de los óxidos hidratados de Mo y Fe y un lavado insuficiente del precipitado cobaltoso dejan en el catalizador algunos componentes extraños que perjudican su actividad y selectividad e incluso la resistencia mecánica y son descompuestos por el efecto térmico;
5. un contenido de agua demasiado elevado, superior al 50% en el molibdato de hierro precipitado y superior al 60% en la torta cobaltosa, impide una buena elaboración plástica de las dos tortas; en ausencia de dicha elaboración plástica, la configuración o moldeo del catalizador no se realiza bien y durante el tratamiento ulterior el catalizador se amigaja o, por lo menos, permanece friable; no puede activarse adecuadamente el catalizador si no se
10. le somete antes a un secado lento, pues la rápida variación de temperatura ocasiona el fraccionamiento y el amigajamiento del catalizador.
- 15.

20. La precipitación de los molibdatos de hierro, como el punto a), se lleva a cabo mezclando una solución de molibdato, por ejemplo heptamolibdato amónico, con una solución de una sal de hierro, por ejemplo cloruro férrico.

25. Para obtener un precipitado de molibdato de hierro que tenga la composición deseada con grandes rendimientos en proporción al molibdeno empleado, es necesario que la relación atómica Mo/Fe en los reactivos utilizados esté comprendida entre 2,62 y 2,73.

30. La concentración de las dos soluciones se mantiene alrededor del 5%, pues las concentraciones inferiores dan un rendimiento menor de precipitado y las concentraciones mayores dan precipitados escasamente homogéneos.

- 8 -

265915

21 MAR



La precipitación se lleva a cabo a 50-60°C con agitación vigorosa, mezclando una solución caliente de molibdato con una solución de una sal de hierro a temperatura ambiente: con el calentamiento, la solución férrica puede hidrolizarse, y esa hidrolización debe evitarse.

5.

Nosotros preferimos emplear molibdato amónico acuoso y soluciones de cloruro férrico porque en este caso no es necesario corregir su pH, y este hecho ofrece una ventaja notable. En efecto, si la solución de molibdato amónico se acidificara previamente para ajustar su pH

10.

alrededor del pH de la solución férrica, la precipitación se produciría bien, pero sería necesario aumentar o prolongar el lavado, porque se acrecentan las cantidades de componentes extraños; y este hecho implicaría una mayor pérdida de molibdeno y un cambio de la composición catalítica, con el resultado de una disminución en su actividad.

15.

El lavado de los molibdatos de hierro según el punto b) se lleva a cabo de modo que se elimine la mayor parte de las sales solubles obtenibles en la reacción entre el molibdato y la sal de hierro.

20.

Si la sal soluble que ha de eliminarse es un cloruro, el precipitado debe lavarse hasta que su contenido de cloro resulte inferior a 0,13 g/100 g de Mo.

25.

El secado o el calandrado preliminares (punto c) de los molibdatos de hierro precipitados y lavados es necesario para que resulte eficaz el tratamiento mecánico subsiguiente de elaboración plástica, mencionado en el punto g); a consecuencia del secado o de la laminación, el contenido de agua de la torta debe reducirse al 40-50%, y todavía mejor al 45-47% del peso de la torta.

30.



285915

La precipitación del molibdato de cobalto según el punto d) se lleva a cabo mezclando la solución acuosa de un molibdato con una solución acuosa de una sal cobáltica y ajustando el pH de la mezcla resultante hasta que se logren valores entre 5,6 y 5,8.

5.

Por ejemplo, pueden emplearse soluciones de heptamolibdato amónico, cloruro cobáltico y amoníaco. Para obtener un precipitado de molibdato de cobalto que tenga la composición deseada con grandes rendimientos en proporción con el molibdeno y el cobalto empleados, es necesario que la relación atómica Mo/Co de los reactivos usados sea igual a 1.

10.

La concentración de las soluciones tiene que mantenerse al 8% aproximadamente para el heptamolibdato amónico, al 30% aproximadamente para el cloruro cobáltico y al 10% para el amoníaco; las soluciones demasiado diluídas dan un rendimiento inferior de molibdato de cobalto. De la misma manera, cuando la mezcla caliente de las dos soluciones no se hierve ni se mantiene a la temperatura de ebullición durante algunos minutos, se obtienen rendimientos demasiado bajos.

15.

20.

El lavado del molibdato de cobalto, según el punto e), se lleva a cabo con las mismas modalidades del lavado de los molibdatos de hierro, con el fin de eliminar la mayor parte de las sales solubles formadas en la reacción entre el molibdato y la sal cobáltica. Cuando la sal soluble que ha de eliminarse es un cloruro, resulta aconsejable lavar la torta hasta que su contenido de cloro disminuya hasta 0,13 g/100 g de Mo.

25.

30.

El secado conforme al punto f) puede evitarse cuando el molibdato de Co precipitado y filtrado tiene un



- 10 -

265915

contenido de agua entre 40 y 60% de su peso. Por otra parte, el secado puede efectuarse cuidadosamente de modo que el precipitado quede completamente seco, y en este caso la torta tendrá la composición $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5. En este caso el mezclado consecutivo, conforme al punto g), se efectuará entre molibdatos de hierro con un 40 a 50% en peso de humedad y el molibdato de cobalto completamente seco.

10. Dicho procedimiento no altera ninguna de las condiciones de trabajo del punto g) y sucesivos, y las características del producto acabado.

15. Cuando se emplea hidróxido cobaltoso en lugar de molibdato de cobalto, el primero se precipita según uno de los métodos convencionales, partiendo de una sal soluble de cobalto por adición de un medio alcalino. El precipitado se lava luego y eventualmente se seca, o por lo menos se deshidrata, de modo que la torta contenga por lo menos 30% de materia sólida seca.

20. El tratamiento mecánico de elaboración plástica a que se somete la mezcla de los molibdatos de hierro y cobalto, o la mezcla de sales de hierro y otras sales de cobalto, o la mezcla de los molibdatos de hierro y el óxido hidratado de cobalto, da por resultado un aumento en la cohesión entre las partículas sólidas de la mezcla, la cual en consecuencia adquiere una mayor resistencia mecánica.

25. Dicho tratamiento se lleva a cabo pasando varias veces la mezcla de los precipitados secos por los rodillos de un molino de rodillos o una calandria, hasta que los gránulos o migajas se transformen en láminas.

30. El moldeo del catalizador, según el punto h),

265915



se lleva a cabo en una extrusora adecuada, consistente por ejemplo en un molino de rodillos provisto de cilindros perforados o en una extrusora de las empleadas corriente-
mente, pero teniendo aplicada, tanto el molino de rodillos como la extrusora, una cortadora. De preferencia el catalizador se prepara en gránulos equidimensionales, por ejemplo en pequeños cilindros de 4,2 mm de diámetro y de altura.

5. El uso de gránulos equidimensionales fragmentados en piezas pequeñas que se han estabilizado en cuanto a sus dimensiones mediante el tratamiento mecánico mencionado antes de elaboración plástica, permite un llenado fácil y homogéneo de los tubos del reactor incluso si los tubos tienen escaso diámetro, por ejemplo 15 mm. De este modo se logran dos ventajas: una, disponer de un lecho catalítico homogéneo y uniforme, y otra, contar con mejor eliminación del calor de la reacción. El secado conforme al punto 1) se lleva a cabo con aire y en él deben atenderse condiciones especiales de gradualidad.

10. En una primera etapa, se mantiene el catalizador a temperatura ambiente hasta que se forma una película seca en la superficie, la cual evita la adhesión recíproca de los gránulos. Luego se seca el catalizador mediante aire, a temperaturas crecientes hasta 120°C, de modo que se favorezca la contracción gradual de los gránulos sin originar amigajamiento ni agrietamiento y se obtenga así, al final, un producto casi perfectamente seco.

15. La activación según el punto 1) sigue una regla semejante a la del secado, según la cual las temperaturas se aumentan gradualmente desde 120° a 400-450°C en el curso

- 12 -

265915



de un período de tiempo no inferior a 4 horas; luego se mantiene el catalizador a la temperatura final durante otras 4 horas por lo menos. Si la temperatura final de tostación es inferior a 400°C o superior a 450°C, la actividad final del catalizador queda notablemente disminuída.

5.

El procedimiento de activación a que se refiere el invento aquí expuesto difiere en esencia de los conocidos hasta ahora, según los cuales la activación se lleva a cabo en el mismo reactor del metanol, antes de la alimentación del catalizador o simultáneamente con ella. A consecuencia del tratamiento térmico antes mencionado, los gránulos del producto, al mismo tiempo que se activan

10.

en relación al punto de vista catalítico, se someten a una ulterior contracción y adquieren la resistencia mecánica final en virtud de la cual se puede manipular y acarrear el catalizador sin peligro de amigajamiento ni formación de polvo.

15.

Cuando en el procedimiento que acaba de describirse se eliminan las etapas referentes a la adición de Co, se obtiene un catalizador binario a base de óxido de hierro y de molibdeno, catalizador que tiene las mismas propiedades físicas del correspondiente compuesto ternario.

20.

Entre los dos catalizadores, el catalizador ternario tiene, como hemos manifestado antes, propiedades catalíticas más elevadas cuando contiene de 1,2 a 2,6% de Co; propiedades catalíticas más bajas, cuando contiene más del 2,6% de Co; y las propiedades catalíticas son equivalentes, cuando el contenido de Co es inferior a 1,2%.

25.

30.



265915

Con el fin de ilustrar este invento, pero sin limitarlo, se exponen algunos ejemplos sobre todos los casos. En cada uno de esos ejemplos se describe al principio la preparación del catalizador y luego las características de trabajo.

5.

Los ejemplos 1-4 y los ejemplos 7-8 se refieren a catalizadores que contienen porcentajes de Co variables entre 1,2 y 2,6%.

10.

Los ejemplos 5-6 y 9 se refieren a catalizadores que contienen porcentajes de Co inferiores y superiores.

Más particularmente, los ejemplos 1-3 se refieren a la composición óptima del catalizador que contiene 2,25-2,4% de Co.

15.

Para comparación, en el ejemplo 10 se refieren la preparación y las características de trabajo del catalizador binario de óxido de molibdeno y óxido de hierro, empleado como catalizador de base en la preparación de catalizadores ternarios de los ejemplos precedentes.

E J E M P L O 1.

20.

1) Se disuelven en 150 cc de agua 12,67 g de heptamolibdato amónico $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se calienta la solución a 70°C .

25.

Se añade una solución hirviente de cloruro de cobalto, ya preparada a base de 17,07 g de $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (puro de análisis) y 54 cc de agua fría. Manteniendo la solución en agitación, se añaden otros 19 cc de una solución al 10% en peso de amoníaco y se calienta la mezcla resultante hasta la temperatura de ebullición.

30.

Se obtiene un precipitado de color violeta, que se filtra en vacío a 200 mm de Hg de presión absoluta.



- 14 -

265915 21

Se amasa la torta otra vez en 100 cc de agua y se la vuelve a filtrar como se ha mencionado antes.

Se repite de nuevo la misma operación y se obtiene por último una torta húmeda de molibdato de Co, que contiene 1,4 partes de agua por cada parte de materia sólida seca.

5.

II) Por separado, se disuelven en 4 litros de agua 200 g de heptamolibdato amónico puro, que contiene 81% de MoO_3 , y se calienta la solución a 60°C .

10.

Después se añaden gradualmente a la primera solución, mantenida en agitación, una solución, ya preparada y mantenida a temperatura ambiente, de 110 g de hexahidrato de cloruro férrico en 2,2 litros de agua.

15.

Se obtiene un precipitado amarillo de molibdato de hierro, que se filtra en vacío a 300 mm de Hg de presión absoluta.

Se vuelve a amasar la torta en 3,3 litros de agua y se eliminan por decantación 2,5 litros de agua de lavado.

20.

Se repite dicha operación por dos veces, de manera que se empleen en total 9,9 litros de agua. La torta lavada se filtra en vacío, a 150 mm de Hg de presión absoluta, y luego se prensa y seca de manera que la torta resultante contenga de 0,8 a 0,9 partes de agua por 1,0 parte de materia sólida seca.

25.

III) Las dos tortas, o sea la torta de molibdato de hierro y la torta de molibdato de cobalto, se trituran, se mezclan entre sí y se transforman en láminas de composición homogénea por pasos sucesivos a través de un molino de cilindros de granito, cuyos cilindros giran a velo-

30.

265915



idades diferentes. La relación entre las dos velocidades se halla dentro de los límites de 1,4 y 1,6.

El producto así tratado se extruye luego en una extrusora dotada de agujeros circulares y se corta al final de la extrusora por medio de una cortadora giratoria.

El catalizador, en esta fase del proceso, se halla en forma de pequeños cilindros de 4,2 mm de diámetro y de altura.

El secado de la masa se efectúa luego en una corriente de aire durante 6 horas a temperatura ambiente (15-30°C), durante 12 horas a 40°, durante 6 horas a 60° y durante 6 horas a 120°C. Por último, se efectúa la activación del catalizador por tratamiento térmico a temperaturas crecientes y, más particularmente, a 150°C durante

2 horas, a 200-250-300, respectivamente, durante 1 hora; y a 420° durante 5 horas.

En relación concada una de estas temperaturas, el catalizador pierde progresivamente 5,0-5,5-5,8-6,2 y 6,5% de su peso inicial.

Durante el secado y la activación, los pequeños cilindros experimentan una contracción a consecuencia de la cual su diámetro y su altura se reducen a 3,5 mm.

Se obtienen 178 g de catalizador acabado, correspondientes a 1,03 partes de catalizador por 1 parte de anhídrido molíbdico empleado. El catalizador contiene 52% de Mo, 12,2% de Fe y 2,35% de Co.

A continuación se exponen algunos ejemplos del empleo del catalizador preparado según las modalidades mencionadas antes.

Todos los ensayos se llevaron a cabo en la insta-



- 16 - 205915

5. lación representada en el dibujo que se adjunta. En dicho dibujo, el reactor consta de un tubo de acero inoxidable vertical, de 1 m de altura y que tiene un diámetro interno de 15 mm (9), calentado por medio de una camisa de 80 cm de altura (10) que contiene aceite o difenilamina hirviendo (punto de fusión, 53°C; punto de ebullición, 303°C).

Por la misma camisa pasa un tubo de acero inoxidable que tiene un diámetro interno de 8 mm (7) y que actúa como calentador previo.

10. El aire procedente de un cilindro o del exterior (no hemos hallado ninguna diferencia entre uno y otro caso) se seca por medio de dos botellas que contienen ácido sulfúrico concentrado (1) y una columna de cloruro del calcio (2) ajustada por medio de un flujómetro (3) y saturada con metanol (4), mientras se mantiene constante la temperatura por medio del baño (5).

15. La mezcla metanol/aire, después de haber cruzado el calentador previo, entra en el reactor por la parte superior. Un termómetro (8) muestra la temperatura a la entrada, mientras que las termocoplas (11) muestran la temperatura en la superficie superior e inferior del catalizador. El catalizador se coloca sobre una delgada capa de gránulos de acero inoxidable, que están sostenidos por una rejilla de acero inoxidable (18). La rejilla está

20. provista de una espiga soldada a un tapón perforado que se enrosca en el fondo del reactor. La mezcla gaseosa, después de haber cruzado el catalizador, entra en contacto bajo la rejilla con una tenue corriente de agua procedente del dosímetro (12), va al refrigerador (14) y luego a la botella (15) llena de agua. Después existe una pequeña columna

25.

30.



265915

de mezcla en contracorriente (16), alimentada con agua procedente del dosímetro (17).

Los absorbedores (19) fijan los últimos vestigios de gas.

5. En el último de dichos absorbedores el formaldehído se halla generalmente ausente. El aire residual se envía a un medidor.

10. Los dosímetros de agua (12 y 17) se conectan a la instalación por medio de dispositivos reguladores de la presión (13), mientras que el manómetro de mercurio (20) mide la presión del aire más arriba del flujómetro.

la) Se introducen en el reactor 28 g de catalizador.

El baño termostático se mantiene a temperatura de 303°C.

15. El catalizador ocupa un volumen de 25 cc en el tubo. Se arroja sobre el catalizador una mezcla gaseosa, previamente calentada, que consta de metanol y aire y contiene, 5,5% en volumen de CH_3OH , a una velocidad espacial de la mezcla de 9,9 NI/h/cc de catalizador. Los productos de la reacción se templean en agua tal como indica el esquema que se adjunta. Se obtienen 86,50 g de formaldehído al 100% por 100 g de metanol anhidro empleado, con un rendimiento del 92,3% sobre el valor teórico.

20. También se hallan, junto con el formaldehído, 25. 1,4 g de metanol anhidro, no convertido, y 0,015 g de ácido fórmico.

No se hallan otros productos secundarios.

30. lb) Cuando la mezcla gaseosa antes mencionada se arroja sobre el catalizador a una velocidad espacial de 21,4 NI/h/cc sin que varíen las demás condiciones de trabajo, se obtiene

21 M



- 18 - 265915

el mismo rendimiento de formaldehído y una composición igual del producto de la reacción.

5. lc) Cuando la mezcla gaseosa antes mencionada se arroja sobre el catalizador a una velocidad espacial de 15 Nl/h/cc de catalizador, manteniendo invariables las demás condiciones de trabajo, se obtiene un rendimiento medio de conversión de metanol a formaldehído equivalente al 93,2% del valor teórico.

10. Se obtiene, de hecho, 87,38 g de formaldehído al 100% por 100 g de metanol anhidro.

Correspondientemente, se obtienen como productos secundarios 1,0 g de metanol anhidro, no convertido, y 0,02 g de ácido fórmico.

15. En la práctica no se encuentran otros productos secundarios.

20. ld) Cuando se arroja sobre el catalizador, a una velocidad espacial de 9 Nl/h/cc, una mezcla gaseosa, previamente calentada, compuesta de aire y metanol y que contiene 6% en volumen de CH_3OH , se obtiene un rendimiento de formaldehído equivalente al 92,4% del valor teórico.

De hecho, se obtienen 86,62 g de formaldehído, 1,6 g de metanol anhidro, no convertido, y 0,018 g de ácido fórmico por 100 g de metanol empleado. Se excluye la presencia substancial de otros productos secundarios.

25. EJEMPLO 2.

Se prepara un precipitado de molibdato de hierro y se le lava, filtra y seca tal como se ha descrito en el ejemplo 1/II hasta obtener una torta que contiene 0,85 partes de agua por parte de materia sólida seca.

30. 98 g, correspondientes a 26,88 g de Mo y 6,44 g

265915 21



de Fe, se mezclan con 5 g de molibdato puro de cobalto seco ($\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La mezcla experimenta un tratamiento mecánico de elaboración plástica; las operaciones sucesivas de moldeo, secado y tostado se han descrito ya en el ejemplo 1/III.

5.

Se obtienen 54,6 g de catalizador acabado, que contiene 52,9% de Mo, 11,8% de Fe y 2,27% de Co.

De los ejemplos que siguen sobre el uso del catalizador, se deriva que el catalizador así preparado proporciona los mismos rendimientos de trabajo que el catalizador del ejemplo 1.

10.

Los ensayos se efectuaron empleando la misma instalación del ejemplo 1 y con un volumen igual de catalizador de trabajo, por ejemplo 25 cc.

15.

29 g de catalizador fueron suficientes para obtener el volumen mencionado. Los resultados de los ensayos se reseñan a continuación, hallándose cada uno en correspondencia con las condiciones operatorias.

En los ensayos 2 y 2f, se empleó un baño de aceite

20.

en lugar de un baño termostático de difenilamina.

No.	Temp. °C	Velocidad espacial en Nl/h/cc	CH ₂ O en el gas de ali- mentación, en % de vo- lumen	Productos obtenidos de 100 g de CH ₂ OH			Rendi- miento % de CH ₂ O
				CH ₂ O g	CH ₃ OH g	HCOOH g	
2 a	303	7,0	6,3	86,25	1,30	0,13	92,0
2 b	303	14,0	6,3	85,32	2,20	0,020	91,0
2 c	303	21,4	5,8	86,25	2,00	0,023	92,0
2 d	303	9,4	5,8	85,78	1,60	0,017	91,5
2 e	280	4,0 + 7,0	6,3				91,6
2 f	280	5,0 + 8,0	5,5				92,3

- 30 - 265915



La comparación entre los ejemplos sobre el uso del catalizador 2a + 2d y los ejemplos 2e + 2f demuestran que la actividad del catalizador conforme con este invento, a base de Mo-Fe-Co, no se limita estrictamente a cierta temperatura y que los rendimientos permanecen constantes dentro de ciertos límites entre los que pueden variar las operaciones de elaboración de una instalación industrial.

EJEMPLO 3.

10. Procediendo según se ha descrito en el ejemplo 1/II, se prepara, lava, filtra y seca un precipitado de molibdatos de hierro hasta obtener una torta que contiene 0,85 partes de agua por parte de materia sólida seca.

15. 98 g de esta torta, correspondientes a 26,88 g de Mo y 6,44 g de Fe, se mezclan con 6,5 g de hidróxido de cobalto en forma de una pasta que contiene 30% de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

20. El hidróxido de cobalto se ha precipitado de una solución de cloruro de cobalto que contiene 18% de CoCl_2 , por medio de una solución acuosa de amoníaco al 20%. El precipitado filtrado se ha lavado por decantación hasta no presentarse ya sales solubles y luego se ha vuelto a filtrar en vacío a 200 mm de Hg de presión absoluta.

25. La mezcla, compuesta de molibdatos de hierro y de hidróxido de cobalto, se elabora mecánicamente, se extruye, se seca y se activa tostándola como en el caso de la mezcla compuesta de molibdatos de hierro y molibdatos de cobalto referida en el ejemplo 1/III.

Se obtienen 51,7 g de producto acabado, que contiene 51,9% de Mo, 12,3% de Fe y 2,39% de Co.

30. 28 g del catalizador preparado según este ejemplo,



265915

21

al ser introducidos en el tubo del reactor, rodeado de un baño termostático mantenido a 302°C , ocupan un volumen de 25 cc.

5. Empleando una mezcla gaseosa de aire y metanol que contiene 6% en volumen de CH_3OH y operando con una velocidad espacial de 20 Nl/h/cc . de catalizador, hemos obtenido 85,3 g de formaldehído al 100% por 100 g de metanol anhidro alimentado, con un rendimiento del 91% del valor teórico.

10. Como productos secundarios se han hallado 0,02 g de ácido fórmico y 2,0 g de metanol anhidro.

15. La comparación entre el ejemplo 3 y los ejemplos que anteceden demuestra que, a igualdad de contenido de Co (2,3 a 2,4%), la actividad del catalizador no depende de la fórmula del compuesto de cobalto introducido durante la preparación.

EJEMPLO 4.

20. 98 g de pasta de molibdato de hierro, que contiene la misma cantidad de agua que en el ejemplo precedente, se mezclan con 5,75 g de molibdato de cobalto puro y seco ($\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

El catalizador acabado, obtenido por la serie usual de operaciones expuesta en los ejemplos 1 a 3, pesa 55,3 g y contiene 52,8% de Mo, 11,65% de Fe y 2,58% de Co.

25. Los ensayos de uso se llevaron a cabo en la instalación ordinaria, con 25 cc de catalizador (correspondientes a 29 g) y empleando una mezcla de aire y metanol que contenía 5,75% en volumen de CH_3OH .

Comparando los datos siguientes:



- 22 -

265915

Nº	Temperatura °C	Velocidad espacial Nl/h/cc	Rendimiento % CH ₂ O
----	----------------	-------------------------------	------------------------------------

4 a	280	4,5	91,5
4 b	303	7,5 + 9,5	92,2

con los de los ejemplos precedentes, se evidencia que la actividad de un catalizador que contiene 2,6% de Co es todavía comparable con la de los catalizadores que contienen 2,3 a 2,4% de Co.

5. Si se aumenta todavía el porcentaje de Co en el producto acabado, la actividad del catalizador decrece a tal punto, que resulta menos efectivo que el correspondiente catalizador binario. Esto se desprende de los ejemplos 5 y 6 que siguen.

10. EJEMPLO 5.

98 g de pasta de molibdato de hierro, que contiene la misma cantidad de agua que en el ejemplo 3, se mezclan con 7,94 g de pasta de hidróxido de cobalto que contiene 30% de Co(OH)₂ y se ha preparado según el ejemplo 3. El catalizador acabado, tratado según las modalidades descritas en los ejemplos 1-3, pesa 52 g y contiene 51,6% de Mo, 12,35% de Fe y 2,9% de Co.

20. 25 cc de dicho catalizador, correspondientes a 28 g, se introducen en el tubo reactor ordinario utilizando una mezcla gaseosa que contiene 5,7% en volumen de CH₃OH.

25. Los máximos rendimientos obtenidos fueron 76% del valor teórico a 280°C, con una velocidad espacial de 4,5 Nl/h/cc de catalizador (ejemplo 5a), y 78% a 302°C con una velocidad espacial de 7,5 (ejemplo 5b).



265915

De hecho, en ambos casos hemos obtenido, respectivamente, 71,24 y 73,1 g de formaldehído al 100% por 100 g de metanol anhidro alimentado.

EJEMPLO 6.

5. Se preparó el catalizador mezclando 98 g de la pasta usual de molibdato de hierro con 7,5 g de molibdato de cobalto puro y seco ($\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y siguiendo todos los pasos de elaboración que se han descrito en los ejemplos precedentes.

10. El producto acabado pesó 57 g y contenía 52,5% de Mo, 11,3% de Fe y 3,27% de Co.

La cantidad usual de catalizador, en peso y en volumen, empleada en la instalación ordinaria, con una mezcla gaseosa de aire y metanol que contiene 5,8% en volumen de CH_3OH , dió como máximo un rendimiento del 62% del valor teórico, tanto a 280°C con una velocidad de 4,5 Nl/h/cc. (ejemplo 6a) como a 302°C , manteniendo la velocidad espacial de 7 Nl/h/cc (ejemplo 6b).

20. Cuando se agrega cobalto al molibdato de hierro en cantidades inferiores a las detalladas en los ejemplos 1, 2 y 3, los catalizadores ternarios resultantes prestan siempre buen servicio y dan rendimiento superior al del correspondiente catalizador binario hasta que la relación ponderal Mo/Co del producto acabado no es superior a 45, e igual cuando dicha relación ponderal se vuelve más elevada.

25. Sin embargo, es obvio que en este caso no resulta útil emplear Co.

EJEMPLO 7.

30. 98 g de pasta de molibdato de hierro, que contiene 26,88 g de Mo y 6,44 de Fe, se mezclan con 4 g de molibdato



- 24 - 265915

de cobalto puro y seco ($\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

La elaboración se lleva a cabo como se ha descrito en los ejemplos precedentes, hasta obtener los gránulos equidimensionales cilíndricos ordinarios, activados por tostación a 420°C .

5.

Se obtienen 53,7 g de catalizador acabado que contiene 53,1% de Mo, 12,0% de Fe y 1,85% de Co.

Los ensayos de uso se realizarón, como de costumbre, con 25 cc de catalizador (correspondientes a 28 g).

10.

Los resultados fueron los siguientes:

No.	Temperatura $^\circ\text{C}$	Velocidad espacial Nl/h/cc	CH_3OH en el gas de alimentación % en volumen	Rendimiento % de CH_2O
7 a	280	7,5	5,75	91
7 b	302	9,0	5,75	92,0

EJEMPLO 8.

98 g de la pasta de molibdato de hierro empleada ordinariamente se mezclan con 2,53 g de molibdato de cobalto puro y seco ($\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y se elaboran según se ha descrito anteriormente.

15.

Se obtienen 52,3 g de catalizador acabado, que contiene 53,3% de Mo, 12,3% de Fe y 1,2% de Co.

25 cc de dicho catalizador, correspondientes a 28 g, se comportaron, al ser utilizados en el aparato usual, de la manera siguiente:

20.

No.	Temperatura $^\circ\text{C}$	Velocidad espacial Nl/h/cc	CH_3OH en el gas de alimentación % en volumen	Rendimiento % en CH_2O
8 a	302	14,4+20,0	6,6	89,7
8 b	280	4,9+9,0	6,6	89,7

21 MAR



265915

EJEMPLO 9.

Se emplean 98 g de la pasta usual de molibdato de hierro y 1 g de molibdato de cobalto. La mezcla se elabora según la manera conocida, y al final se obtienen

5. 50,0 g de catalizador acabado, que contiene 53,6% de Mo, 12,6% de Fe y 0,49% de Co.

Cuando se emplean en el reactor usual para el metanol 28 g del mencionado catalizador, correspondientes a 25 cc, los rendimientos de conversión a formaldehído

10. no son superiores al 89% cualquiera que sea la forma de la elaboración

No.	Temperatura °C	Velocidad espacial Nl/h/cc	CH ₃ OH en el gas de alimentación % en volumen	Rendimiento % en CH ₂ O
9 a	302	14,5+21,0	6,0	89,0
9 b	280	9,0+14,1	6,0	88,0

En las condiciones de estos ejemplos, y también en las condiciones de los ejemplos precedentes, hemos hallado metanol no convertido y ácido fórmico junto con el formaldehído.

15.

Exceptuando los ejemplos 5 y 6, la cantidad de metanol fue siempre inferior a 2,8 partes de CH₃OH anhidro por 100 partes de CH₂O al 100%, y la cantidad de HCOOH, inferior a 0,03 partes por 100 partes.

20.

EJEMPLO 10.

Se prepara un precipitado de molibdatos de hierro, según las modalidades cuantitativas y cualitativas descritas en el ejemplo 1 (II parte). El precipitado se lava, se filtra y se deshidrata hasta obtener una torta



- 26 -

265915

que contiene 0,85 partes de agua por 1 parte de materia sólida seca.

Todos los pasos de tratamiento descritos en el ejemplo 1 (III parte) se aplican luego, con lo que se

5. obtiene un catalizador acabado que contiene 53,8% de Mo y 12,8% de Fe.

Es evidente que no está presente Co.

El catalizador así obtenido pesó 162 g

10. Se examinó el compartimiento de dicho catalizador en las mismas condiciones experimentales y con la misma instalación empleada para el catalizador de Co.

10 a) Los mayores rendimientos de conversión de metanol a formaldehído se hallaron dentro de la escala de velocidades espaciales de 14 a 21 Nl/h de gas/cc de cataliza-

15. dor, trabajando a 300°C.

Dentro de esta escala los rendimientos son constantemente del 89% del valor teórico, tanto si se alimenta

una mezcla gaseosa de aire y metanol que contiene 5,5% en volumen de CH₃O, como si se alimenta una mezcla más rica, por ejemplo que contenga hasta 6,5% en volumen de CH₃O.

20.

10 b) Por el contrario, operando a 280°C, los mayores rendimientos -88% del valor teórico- se hallaron dentro de la escala de velocidad espacial de 11 a 16. También en

25. este caso los rendimientos fueron constantes cuando se varió dentro de los límites antes mencionados la composición de la mezcla de alimentación.

El ejemplo 10, que hemos descrito, resultaría suficiente para demostrar la superioridad del catalizador

30. ternario (anhídrido molibídico/óxido de hierro/óxido de



265915

cobalto) sobre el catalizador binario (anhidrido molibdico/
óxido de hierro) cuando la cantidad de Co en el primero es
de 1,2% a 2,6% del peso del producto acabado.

Con objeto de establecer una comparación completa,
reseñamos en la tabla que sigue los rendimientos obtenidos
con los catalizadores de Co, como en los ejemplos 1 a 9, y
los rendimientos obtenidos con el catalizador exento de Co,
en las mismas condiciones experimentales de los mencionados
ejemplos 1 a 9.





-27-

265915

Condiciones experimentales del Ejemplo	Catalizador con Co		Catalizador sin Co Rendimiento % de CH ₂ O
	% de Co en el Catalizador	Rendimiento % de CH ₂ O	
9 a	0,49	89,0	89,0
9 b	0,49	88,0	87,8 + 88,0
8 a	1,20	89,7	89,0
8 b	1,20	89,7	82,5 + 87,8
7 a	1,85	91,0	87,5
7 b	1,85	92,0	84,0
1 a	2,35	92,3	85,0
1 b	2,35	92,3	88,6
1 c	2,35	93,2	89,0
1 d	2,35	92,4	84,0
2 a	2,27	92,0	82,0
2 b	2,27	91,0	89,0
2 c	2,27	92,0	88,6
2 d	2,27	91,5	84,5
2 e	2,27	91,6	82,5 + 87,1
2 f	2,27	92,3	85,0 + 87,7
3	2,39	91,0	89,0
4 a	2,58	91,5	84,0
4 b	2,58	92,2	82,5 + 84,5
5 a	2,90	76,0	84,0
5 b	2,90	78,0	82,5 + 84,5
6 a	3,27	62,0	80,0
6 b	3,27	62,0	87,2

265915

21



5. Cuanto hemos referido en los ejemplos aquí descritos no limita en absoluto la importancia y la extensión de nuestro invento, tanto por lo que se refiere a la preparación del catalizador como por lo que atañe a sus condiciones de elaboración.

10. Más particularmente, con respecto a los servicios del catalizador durante el trabajo, cabe manifestar que los rendimientos de formaldehído mencionados en nuestros ejemplos están estrechamente relacionados con las condiciones experimentales del laboratorio. En una instalación industrial los resultados son mejores.

15. En efecto, empleando un catalizador binario a base de anhídrido molíbdico y óxido de hierro no pudimos obtener en los ensayos de laboratorio rendimientos superiores al 89% (condiciones según el ejemplo 10); por el contrario, en la instalación industrial obtuvimos interrumpidamente, por períodos incluso superiores a un año, rendimientos medios del 91,0%.

20. Dichos rendimientos se obtuvieron operando con una velocidad espacial de $6,9 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de la mezcla aire/metanol por litro de catalizador, empleando una mezcla que contenía 6,5% en volumen de metanol y una temperatura de 270°C a la entrada del lecho catalítico y de 330°C a la salida.

25. La altura del lecho catalítico era de 610 mm. El diámetro interno de los tubos en el haz de tubos era de 15 mm. De manera semejante, durante el mismo período de tiempo se obtuvieron rendimientos medios de 90,6% actuando en las mismas condiciones de temperatura y de

30. concentración de metanol de la mezcla, con una velocidad



- 30 -

265915

espacial de $8,9 \text{ Nm}^3/\text{h/l}$ y una altura del lecho catalítico de 485 mm (véase la patente principal N^o 599.413 de la peticionaria).

5. Como el catalizador de Co activado tiene las mismas características físicas respecto a estructura, tamaño, resistencia mecánica y tolerancia frente a las impurezas que el catalizador simple a base de anhídrido molíbdico y óxido de hierro, no caben motivos para dudar de que en el campo de la aplicación industrial su actividad será todavía mayor y los rendimientos rebasarán el 93%, rendimiento que se obtuvo en el laboratorio (ejemplo 1. c). Por los mismos motivos, puede confiarse en una duración del catalizador no inferior a un año.
- 10.



265915

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana Nº 4961 del 22 de marzo de 1.960.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 252.962, por "procedimiento para la preparación de un catalizador para la producción de formaldehído a base de metanol", caracterizadas por el hecho de que se precipita un molibdato de hierro, al paso que se precipita molibdato de cobalto de soluciones diluídas de molibdatos y sales de cobalto, y que los dos precipitados se someten por separado a lavado y secado y a continuación se mezclan y reducen a una torta única mediante tratamiento plástico, de la cual torta se obtienen por moldeo gránulos equidimensionales de catalizador; tales gránulos se someten luego a otros secado gradual y por último se activan mediante tratamiento térmico progresivo a temperatura entre 400 y 450°C.
10. 2. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el producto acabado la relación ponderal Mo/Fe está comprendida entre 4,2 y 4,8 y la relación ponderal Mo/Co está comprendida entre 20 y 45, teniendo la composición preferida una relación ponderal Mo/Fe entre 4,25 y 4,6 y una relación ponderal Mo/Co entre 20 y 30.
15. 3. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el molibdato soluble es un molibdato amónico, la sal de hierro es
- 20.
- 25.



- 32 - 005915

cloruro férrico y la sal de cobalto es cloruro de cobalto.

5. 4. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la relación atómica Mo/Fe empleada en la precipitación del molibdato de hierro está comprendida entre 2,62 y 2,73 y que la relación atómica Mo/Co empleada en la precipitación del molibdato de cobalto es 1.

10. 5. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las soluciones salinas de las que se precipitan el molibdato de hierro tienen una concentración del 5% aproximadamente y las soluciones de molibdato amónico, cloruro cobáltico y amoníaco para la precipitación del molibdato de cobalto tienen, respectivamente, una concentración de 8%, 30% y 10%.

15. 6. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el lavado del molibdato de hierro y el del molibdato de cobalto se llevan a cabo hasta que su contenido de cloruro se reduce a menos de 0,13 g/100 g de molibdeno.

20. 7. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el precipitado consistente en molibdato de hierro, después de lavado y filtración se seca hasta que su contenido de agua es del 40 al 50%, y de preferencia 45 a 47%, y que el precipitado consistente en molibdato de cobalto se seca hasta un contenido de agua inferior al 60%.

25. 8. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los dos precipitados se someten a un tratamiento mecánico común de elaboración plástica por laminación entre rodillos que gi-

30.

265915

21 MAR



ran a distintas velocidades.

5. 9. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el secado del catalizador se lleva a cabo gradualmente hasta 120°C.
10. 10. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador se activa por tratamiento térmico a temperaturas que aumentan gradualmente hasta un máximo de 450°C.
10. 11. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se añade cobalto al molibdato de hierro, no solamente en forma de sal, sino también en forma de óxido o hidróxido.
15. 12. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 a 11, en las que el catalizador activo se caracteriza por estar compuesto de 51,9 - 53,3% de Mo, 11,6-12,3% de Fe y 1,2-2,6% de Co.
20. 13. Mejoras, según se reivindica precedentemente, caracterizadas por el hecho de que para la obtención de formaldehído bajo la presencia del catalizador se hace pasar una mezcla gaseosa de metanol y aire, en las condiciones operatorias usuales, por un reactor que contiene el catalizador mencionado, según las reivindicaciones 1 a 11.
25. 14. Mejoras en el objeto de la patente principal Nº 252.962, por "procedimiento para la preparación de un catalizador para la producción de formaldehído a base de metano.
30. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y tres páginas, foliadas y escritas a máquina por una cara, acompañadas de una lámina de dibujos.

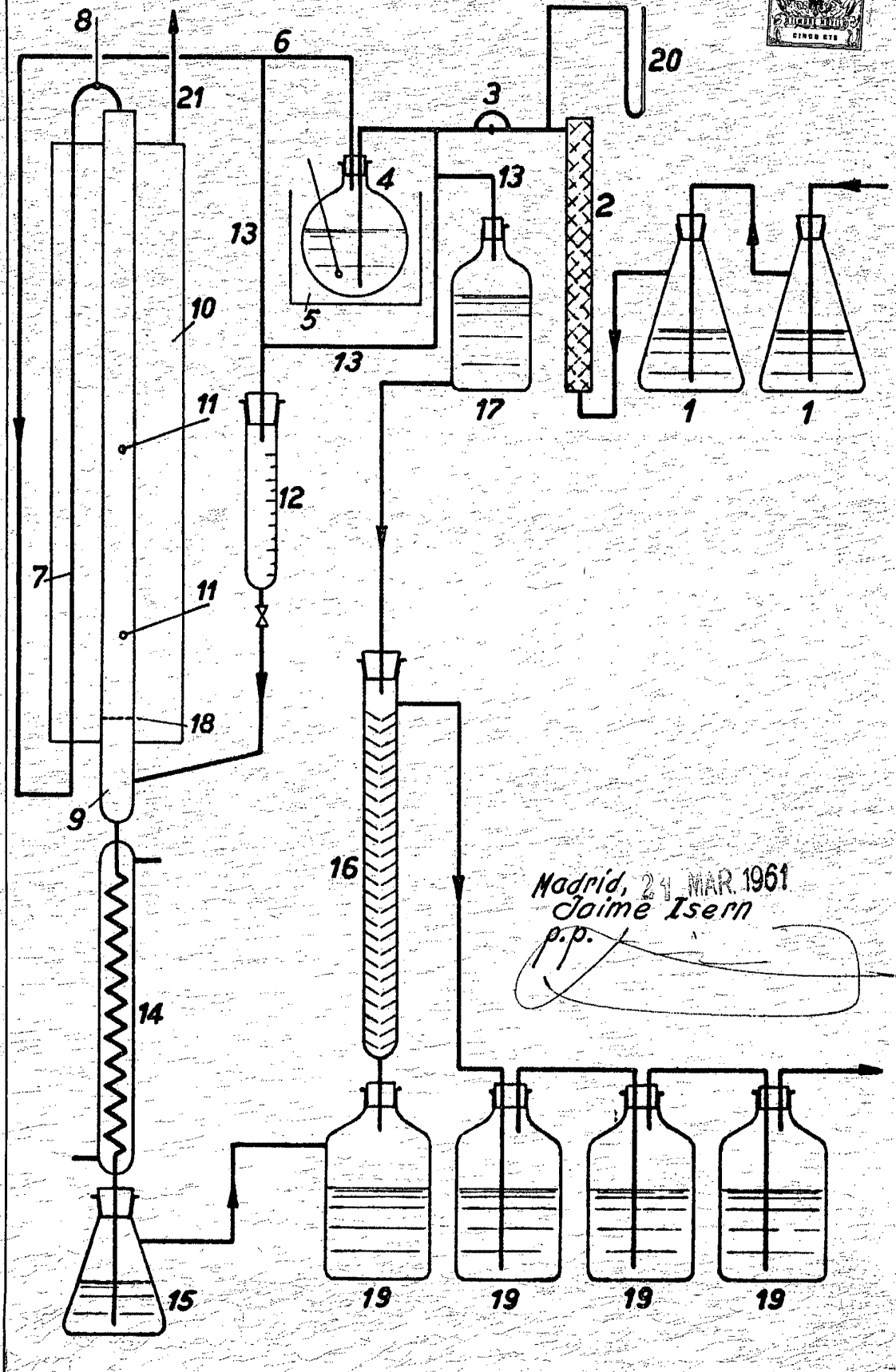
Madrid, a 21 de marzo de 1.961.

P. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

P. P.

265915



Madrid, 21 MAR. 1961
Jaime Isern
p.p.