



330371

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 19 de agosto de 1966, con el núm. 330.371

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE LUMIUS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 385 Madison Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"METODO DE PREPARACION DE CATALIZADORES DE OXIDACION POR DOBLE DESCOMPOSICION DE SALES SOLUBLES EN AGUA".-

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar catalizadores de oxidación y, más particularmente, se refiere a la producción de catalizadores a base de óxidos para convertir alcoholes en aldehidos, particularmente metanol en formaldehido.

Durante algunos años, los catalizadores de óxido férrico-trióxido de molibdeno se han conocido como útiles



en la oxidación de metanol a formaldehído. Dichos catalizadores han sido formados por una variedad de procesos, principalmente por doble descomposición de una sal soluble en agua de un halogenuro férrico y un molibdato soluble en --
5 agua para precipitar desde la solución acuosa un molibdato de hierro que es lavado y secado. Aunque los catalizadores de molibdato de hierro son eficaces para la producción de formaldehído con rendimiento sustancial, adolecen de diversos inconvenientes. Algunos de ellos, por ejemplo, no tienen la alta selectividad deseada de manera que se forman -
10 cantidades apreciables de otros productos de oxidación -incluyendo monóxido de carbono.

En las realizaciones de este invento, se prepara un catalizador de oxidación por la doble descomposición de sales solubles en agua tal como se describe anteriormente,
15 lavadas y secadas de la manera normal, y calcinadas. Se ha encontrado que se pueden producir catalizadores de oxidación que muestran una selectividad mejorada, alta resistencia física y una sustancial vida de catalizador, tratando
20 térmicamente los catalizadores a una temperatura por encima de aproximadamente 500° C, para producir catalizadores con un área superficial por debajo de 5,2 m²/g.

Un objeto del presente invento es crear un método mejorado para preparar catalizadores de oxidación con selectividad mejorada.
25

Otro objeto del invento es crear un procedimiento para preparar catalizadores de oxidación a base de óxidos mixtos, eficaces para la conversión de un alcohol en un aldehído.

Otro objeto más del invento es crear un procedi--
30



miento para formar catalizadores ventajosos para la conversión de alcohol metílico en formaldehído.

Un nuevo objeto del presente invento es crear un procedimiento mejorado para preparar catalizadores de oxidación para la conversión de metanol en formaldehído, en el que se obtiene una mayor conversión de metanol con una formación reducida de monóxido de carbono. Otros objetos y ventajas del invento resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Se ha encontrado que se pueden lograr una conversión más alta de metanol y rendimientos mejorados en formaldehído con catalizadores de oxidación, cuando el área superficial del catalizador está entre aproximadamente 2,0 y aproximadamente 5,5 m²/g. Aunque la actividad del catalizador que tiene dicho área superficial no es tan grande como un catalizador que tiene un área superficial más alta, no obstante el contenido en monóxido de carbono en el efluente del reactor es sustancialmente menor. Consecuentemente, ha sido posible obtener conversiones de metanol hasta de 99% con rendimientos en formaldehído hasta de 94%.

Sin embargo, por razones no comprendidas claramente, catalizadores preparados bajo condiciones aparentemente idénticas pueden acabar algunas veces con áreas superficiales mayores de 5,5 m²/g, y dichos catalizadores mostrarán una selectividad más baja. En dichos casos, se ha encontrado que por medio de un tratamiento térmico apropiado del catalizador preparado, de acuerdo con el procedimiento que se describe seguidamente, el área superficial del catalizador puede ser controlada dentro de los límites de 2,0 a 5,5 m²/g y resulta un catalizador superior con selectivi



dad más alta.

Con respecto a la preparación del catalizador que tiene el área superficial deseada sin necesidad de tratamiento térmico, se cree que es dependiente de la velocidad de precipitación del material catalítico, del pH de la solución durante la precipitación, y del tratamiento mecánico del precipitado. Se ha encontrado que si la velocidad de adición de cloruro férrico es demasiado rápida, el catalizador resultante de molibdato de hierro tendrá un área superficial alta entre aproximadamente 5,0 y 8,0 m²/g o mayor. Con una velocidad de adición entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 litros/minuto, se obtuvo un precipitado fácilmente filtrable que permitía la formación de un catalizador con resistencia física apropiada. Aunque el tratamiento mecánico tiende a disminuir el área superficial del catalizador acabado, no se comprende bien el mecanismo real de cómo afecta este factor al área superficial del catalizador.

De acuerdo con una realización del presente invento, se prepara un catalizador a base de óxidos mixtos, activo para la oxidación de un alcohol a un aldehído; (a) -- añadiendo una solución acuosa de una sal soluble en agua (1) de hierro o cobalto y que tiene un pH entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,5 a una velocidad de menos de aproximadamente 1,5 litros/minuto a una solución acuosa de una sal soluble en agua cuyo anión es molibdeno o (2) -- tungsteno, con lo cual se forma una mezcla de óxidos de los metales (1) y (2) y precipita desde la mezcla de reacción resultante; (b) separando el precipitado desde dicha mezcla de reacción y lavando el precipitado; (c) reduciendo



do el contenido en agua del precipitado hasta entre aproximadamente 50 y aproximadamente 62,5 en peso; (d) tratando mecánicamente el precipitado; (e) reduciendo el contenido en agua del precipitado hasta que su contenido en agua es desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso; desmenuzando el precipitado de (e); y (g) calcinando el material desmenuzado de (f) a una temperatura entre aproximadamente 72 horas hasta que el catalizador resultante esté sustancialmente anhidro.

10 En la preparación de los catalizadores preferidos de molibdato de hierro de este invento, el procedimiento comprende: (a) añadir una solución acuosa de hierro férrico que tiene un pH entre 0,8 y 1,5 a una velocidad menor de aproximadamente 1,5 litros/minuto a una solución acuosa de un molibdato soluble que tiene un pH por encima de 5,0 y hasta de aproximadamente 5,3, con lo que se forma un molibdato de hierro y precipita desde la mezcla de reacción resultante; (b) filtrar el precipitado desde dicha mezcla de reacción y lavar el precipitado; (c) separar agua del precipitado hasta que su contenido en agua esté entre 55 y 62,5 en peso; (d) tratar mecánicamente el precipitado; (e) secar el precipitado amasado durante aproximadamente 7 días a una temperatura progresivamente creciente, comenzando a aproximadamente 212 C y terminando a aproximadamente 1402C hasta que su contenido en humedad sea de aproximadamente 1,5% en peso; (f) desmenuzar el precipitado de (c) y recuperar el material que tenga un tamaño de partículas que pase a través de un tamiz con orificios entre 4,699 y 1,651 mm; y (g) calcinar el material tamizado de (f) a una temperatura entre aproximadamente 3702 C y aproximadamente 4552



C durante aproximadamente 48 horas hasta que el cataliza--
dor resultante esté sustancialmente anhidro.

En la otra realización del invento, un cataliza--
dor que tiene un área superficial mayor de 5,5 m²/g puede
5 ser sometido a un tratamiento térmico para formar un cata-
lizador que tenga un área superficial entre aproximadamen-
te 2,0 y aproximadamente 5,5 m²/g. El tratamiento térmico
se efectúa sometiendo al catalizador a una temperatura de
al menos aproximadamente 500° C, preferiblemente de 525° C
10 durante un período de tiempo que oscila entre aproximada--
mente 1 y 24 horas. Generalmente, a las temperaturas más -
altas, se requieren períodos de tiempo más cortos mientras
que a temperaturas más bajas se requieren períodos más lar-
gos.

15 El invento es descrito detalladamente en lo que -
sigue en términos de la preparación de catalizadores prefe-
ridos de molibdato de hierro; sin embargo, se ha de sobre-
entender tal como se indica más tarde, que otros cataliza-
dores a base de óxidos mixtos están considerados también -
20 aquí.

En la formación de un molibdato de hierro, se uti-
liza una solución acuosa de una sal metálica de hierro so-
luble en agua; se prefiere el cloruro férrico. Son apropia-
das otras sales de hierro tales como bromuros, nitratos, -
25 sulfatos, acetatos, oxalatos y similares. La concentración
de la sal de hierro en la solución deberá ser desde approxi-
madamente 1 a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente
de aproximadamente 1,2%. Un aspecto importante es que el -
pH de la solución de hierro deberá estar dentro del margen
30 apropiado de 0,8 a 1,5, preferiblemente de 1,0 a 1,4. El -



pH de la solución puede ser ajustado añadiendo a la misma un ácido fuerte tal como un ácido halogenado. A este respecto es ventajoso el ácido clorhídrico. La temperatura es mantenida entre aproximadamente 21 y 38°C durante la formación del molibdato de hierro.

Se utiliza una sal de molibdato soluble en agua para formar los catalizadores de molibdato de hierro. Son característicos entre estas sales los molibdatos de amonio, potasio y sodio. Es preferido aquí el heptamolibdato de amonio. Aquí, además, la concentración es importante y deberá ser del orden de aproximadamente 5 a aproximadamente 10% en peso, ventajosamente de aproximadamente 6,5%. Un aspecto notorio del proceso es el margen de pH de la solución acuosa de molibdato; este es mayor de 5,0 y menor de 5,5 - preferiblemente de aproximadamente 5,3.

La solución acuosa de cloruro férrico, ajustada al valor de pH apropiado con HCl, es añadida a una velocidad menor de aproximadamente 1,5 litros/minuto a la solución acuosa de heptamolibdato de amonio, con vigorosa agitación de la última solución y de la mezcla de reacción resultante. Aunque es importante controlar cuidadosamente la velocidad a la que se añade la solución de cloruro férrico, se ha encontrado que prácticamente esto no es siempre posible. La escala de la preparación de catalizador así como de otras operaciones del procedimiento, tales como el amasado y la calcinación por etapas afecta también al área superficial del catalizador final. Así, algunas veces por razones no bien comprendidas, un catalizador preparado bajo condiciones cuidadosamente controladas y aparentemente idénticas a otras, puede tener un área superficial mayor de 5,5



m²/g, desde aproximadamente 6,0 a 6,0 m²/g o mayor.

Se ha encontrado también que una solución de cloruro férrico y de HCl concentrado puede ser añadida simultáneamente e individualmente a la solución de heptamolibdato de amonio para la formación de catalizadores deseados, sin embargo, es necesario mantener la velocidad de adición antes especificada.

La relación en peso de Fe/Mo, en el precipitado de molibdato de hierro deberá ser desde aproximadamente 1:4,0 a aproximadamente 1:6,1, y preferiblemente de aproximadamente de 1:5.

Después de la formación del precipitado de molibdato de hierro, éste es filtrado desde la mezcla de reacción. El precipitado es lavado entonces con agua para separar -- cualesquiera sales solubles. Generalmente, se recomienda -- que éste sea lavado hasta que el pH del líquido flotante -- transparente sea de aproximadamente 2,9 a 3,0.

Entonces se separa agua desde el precipitado, que contiene hasta aproximadamente 80% en peso de la misma, para proporcionar una masa que tenga un contenido en agua -- dentro del margen aproximado de 55 a 62% en peso, y preferiblemente de 55 a 58% en peso. El agua puede ser separada del precipitado por sedimentación y secado parcial. El agua puede ser separada también utilizando una centrífuga y por secado parcial. Cuando el contenido en agua del precipitado está por encima de aproximadamente 60% en peso, se ha encontrado que la subsiguiente operación de amasado es ineficaz, con el resultado de que la composición de catalizador final tiene pobre resistencia física. También, cuando el contenido en agua del precipitado está por debajo de --



aproximadamente 55% en peso, particularmente por debajo de aproximadamente 50% en peso, el amasado es muy difícil.

Tal como se ha indicado, cuando el precipitado -- tiene el apropiado contenido en agua antes citado, es amasado. Esto se puede efectuar con un amasador de brazo en -
5 siga, tal como uno fabricado por Baker-Perkins. La acción de amasado sirve para proporcionar una masa homogénea y pa
ra densificar la torta de filtro. Generalmente, la opera--
ción de amasado es conducida durante aproximadamente 15 a
10 aproximadamente 120 minutos. El amasado del precipitado co
opera con una o más de las otras operaciones del procedi--
miento para proporcionar catalizadores deseados de alta --
selectividad y resistencia física.

El precipitado amasado es secado entonces hasta -
15 un contenido en agua que oscila entre aproximadamente 0,5
y aproximadamente 1,5% en peso. También, se ejerce el control de manera que el secado se conduce durante un período de 5 a 7 días a una temperatura inicial de aproximadamente 21°C y a una temperatura final hasta de 165°C, preferi--
20 blemente de 21°C a 130°C. Inicialmente, el secado se ve
rifica a una velocidad suficientemente lenta de manera que se hace mínima la formación de grietas en la torta de filtro cuando ésta se contrae. Una velocidad de secado ini---
25 cial apropiada es desde aproximadamente 0,1 g/hora/cm² de
superficie expuesta, hasta virtualmente cero hacia el fi--
nal del ciclo de secado. El secado se puede efectuar en un horno o en un secador con aire calentado hecho pasar sobre la masa amasada.

El precipitado secado es desmenuzado entonces has
30 ta un tamaño fino de partículas, por ejemplo triturando o



moliendo en equipos apropiados. Las partículas desmenuzadas resultantes son hechas pasar entonces a través de un tamiz o tamices que tienen aberturas desde 6,680 hasta -- 1,409 mm. Preferiblemente desde 4,699 hasta 1,651 mm.

5 Las partículas desmenuzadas de tamaño apropiado son calcinadas a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 315 $^{\circ}$ C a 485 $^{\circ}$ C, preferiblemente de 370 $^{\circ}$ C a 455 $^{\circ}$ C durante un intervalo de 24 a 72 horas, preferiblemente de aproximadamente 48 horas. El producto calcinado
10 es sustancialmente anhidro y contiene desde 0 a aproximadamente 0,5% en peso de agua. El área superficial del catalizador estará entre aproximadamente 4,0 y 8,0 m²/g. El catalizador es apropiado para el transporte y el almacenamiento con poca o ninguna formación de fines.

15 Se puede obtener un catalizador que tenga el área superficial deseada desde 2,0 a aproximadamente 5,5 m²/g, a partir de un catalizador preparado tal como se describe anteriormente, sometiendo a dicho catalizador después de calcinar a un tratamiento térmico. Correspondientemente, --
20 dicho catalizador es calentado a una temperatura de al menos 500 $^{\circ}$ C, preferiblemente de 525 $^{\circ}$ C a 650 $^{\circ}$ C, durante un período de tiempo de 1 a 24 horas. El catalizador resultante tendrá un área superficial dentro del margen deseado de 2,0 a aproximadamente 5,5 m²/g. El tratamiento térmico puede ser llevado a cabo como parte de la preparación del catalizador o puede ser efectuado "in situ" después de la in
25 troducción del catalizador en el reactor de oxidación.

Los siguientes ejemplos 1 y 2 están dados para -- ilustrar una realización del invento. Los ejemplos 3 y 4
30 están dados para ilustrar el tratamiento térmico de un ca-



talizador para obtener un catalizador que tenga un área superficial entre aproximadamente 2,0 y aproximadamente 5,5 m²/g. No se pretende que los ejemplos limiten el alcance - generalmente amplio del invento.

5

EJEMPLO 1

Una solución acuosa al 1,2% en peso de FeCl₃ acidificada con HCl concentrado hasta un pH de 0,5 a 1,0, fue añadida a una velocidad de 5 litros/minuto a una solución acuosa al 6,4% en peso de heptamolibdato de amonio con vigorosa agitación y la proporción de Mo a Fe fue de 5:1 en peso. El precipitado resultante fué lavado y filtrado. La torta de filtro fué densificada por filtración a presión hasta que el contenido en humedad fué de 55-58% en peso, y subsiguientemente fué amasada en un amasador de brazo en 10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

El material amasado fué secado durante una semana a una temperatura progresivamente creciente que oscilaba entre la temperatura ambiente y 138°C. Después de una semana de secado, el contenido en humedad del material fué de 1,5%. Este material fué triturado y tamizado, y el material de menos de 4,760 mm. y de más de 2,0 mm. fué calcinado de 400 a 455°C durante dos días. Se encontró que el catalizador tenía un área superficial de 6,8 m²/g.

EJEMPLO 2

Se preparó un catalizador tal como se describe en el ejemplo 1, excepto que en la operación de precipitación, se añadieron una solución acuosa de FeCl₃ y ácido clorhídrico concentrado a la solución acuosa de heptamolibdato de amonio, simultáneamente desde 2 fuentes separadas a una



velocidad de 5 litros/minuto. Se encontró que el catalizador tenía un área superficial de $6,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

EJEMPLO 3

Un catalizador de molibdato de hierro que tenía
5 un área superficial de $8,6 \text{ m}^2/\text{g}$ fué calentado a una temperatura entre 500 y 525 $^{\circ}$ C durante un período de 16 horas. Después del tratamiento térmico, se encontró que el catalizador tenía un área superficial de $3,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

EJEMPLO 4

10 El catalizador del ejemplo 3 fué calentado a una temperatura entre 525 $^{\circ}$ C y 550 $^{\circ}$ C durante un período de 24 horas. Se encontró que el área superficial del catalizador después del tratamiento térmico era de $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 La tabla I siguiente ilustra las relaciones entre el área superficial del catalizador y los rendimientos en formaldehído con una conversión de metanol de 95,5, junto con el contenido en monóxido de carbono en el efluente -- del reactor. El sistema de reacción era esencialmente el mismo para cada ensayo. El catalizador de molibdato de hierro a ensayar fué colocado en un tubo de 1,9 cm. y se hizo
20 pasar una corriente de aire que contenía 8,5 a 9,5% en volumen de metanol, a una temperatura de 271 $^{\circ}$ C, sobre el lecho de catalizador a una velocidad espacial entre 196 y -- 226 $\text{m}^3/\text{m}^3/\text{hora}$, Para ilustrar más aún el invento y el efecto del área superficial, se preparó la muestra E de catalizador tratando térmicamente la muestra D de catalizador
25 a una temperatura de 650 $^{\circ}$ C durante 3 horas.



T A B L A I

Catalizador	Area superficial	Rendimientos en formaldehido	CO en el efluente
Muestra	m ² /g	%	% en volumen
A	4,6	90,5	0,4
B	6,0	88	0,6
C	4,6	91	0,4
D	5,9	88	0,6
E	2,2	91	0,4

A partir de lo que antecede, se puede observar - fácilmente que se obtienen mayores rendimientos en formaldehido con menor contenido en monóxido de carbono en el gas efluente cuando el catalizador tiene un área superficial entre aproximadamente 2,0 y 5,5 m²/g.

Aunque el invento ha sido ilustrado con detalle en términos de la preparación de catalizadores de molibdato de hierro, se ha de sobreentender que se pueden formar otros catalizadores de oxidación recurriendo al presente procedimiento. Se pueden formar catalizadores a base de óxidos mixtos a partir de sales metálicas solubles en agua de cobalto en lugar de, o juntamente con, sales similares de hierro, y sales metálicas solubles en agua de tungsteno en lugar de, o juntamente con, sales similares de molibdeno.

En el caso de que un catalizador de oxidación preparado, de acuerdo con las operaciones de formulación indicadas anteriormente, a pesar de la adición de una de las soluciones reaccionantes a la otra a una velocidad menor de aproximadamente 1,5 litros/minuto, da como resultado -



un catalizador que tiene un área superficial por encima de aproximadamente $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$, el catalizador puede ser sometido al tratamiento técnico (es decir, la realización alternativa del invento) para obtener un catalizador que tenga un área superficial entre aproximadamente $2,0$ y aproximadamente $5,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

La palabra "molibdato de hierro" ha sido utilizada aquí en un sentido descriptivo general, ya que no es conocida la composición precisa del precipitado formado a partir de cloruro férrico y heptamolibdato de amonio, ni la composición del catalizador final formado a partir del mismo. Así, los catalizadores son definidos de manera general como óxidos mixtos, característicos de los cuales es uno compuesto de óxido u óxidos de hierro y de óxido u óxidos de molibdeno.

Tal como se muestra, los catalizadores de este invento son ventajosos para oxidar metanol a formaldehído. Pueden ser utilizados también para la correspondiente oxidación de etanol y alcoholes superiores a aldehídos. Los catalizadores pueden ser utilizados por sí solos - es decir en forma sin soporte - y pueden ser utilizados también soportados sobre un material apropiado, tal como carbón.

Evidentemente se pueden efectuar muchas modificaciones y variaciones del invento tal como se indica anteriormente, sin apartarse del espíritu y alcance del mismo; consecuentemente, se pretende que las siguientes reivindicaciones incluyan dichas modificaciones y variaciones.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 20 de agosto



de 1965, bajo el número 481.414, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

10 12. - Método de preparación de catalizadores de oxidación por doble descomposición de sales solubles en agua para formar un precipitado de dicho catalizador de oxidación, separación y lavado de dicho catalizador, secado de dicho catalizador y calcinación de dicho catalizador; caracterizado por la mejora que comprende formar un catalizador de oxidación que tenga un área superficial entre 15 aproximadamente 2,0 y 5,5 m²/g tratando térmicamente el catalizador calcinado a una temperatura por encima de aproximadamente 5002 C.

20 22. - El método descrito en la reivindicación 1, que está caracterizado además porque el tratamiento térmico es mantenido a una temperatura entre aproximadamente 5252 C y aproximadamente 6502 C.

25 32. - El método descrito en las reivindicaciones 1 o 2, que está caracterizado además porque el tratamiento térmico se efectúa durante un período de tiempo entre 1 y 24 horas.

42. - El método que se describe en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones y caracterizado --



además por utilizarse en la preparación de óxidos de hierro y de molibdeno.

52. - Método de preparación de catalizadores de oxidación por doble descomposición de sales solubles en agua.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

3 OCT 1966

P.A.

Alberto de Eizaburu
Eizaburu