



29

P.-51.382

Int. Cl.²: B01J//C07C

PL/E1 1188 KY

405351

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZA-
DOR PARA LA OXIDACION DE METANOL CON GASES QUE CONTIENEN
OXIGENO" (Clase Internacional C07c)

24.7.72

- 1 -

29 JUN



405351

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de un catalizador para la oxidación de metanol con gases que contienen oxígeno para formar formaldehído con un contenido de compuestos oxídicos de molibdeno y hierro en una proporción ponderal de MoO_3 : Fe_2O_3 inferior a 10.

El formaldehído puede ser preparado, de acuerdo con un modo de trabajo conocido, por medio de oxidación de metanol con aire en presencia de catalizadores oxídicos, especialmente en presencia de los que contienen óxidos de molibdeno y de hierro. Dado que la reacción es fuertemente exotérmica, en la realización técnica de la oxidación de metanol se utilizan reactores de haces tubulares, a partir de los cuales el calor de reacción es evacuado por medio de un agente refrigerante. Los catalizadores son cargados en los tubos de reacción la mayor parte de las veces en forma de piezas moldeadas por extrusión o de tabletas con dimensiones entre 2 y 4 mm.

Como consecuencia de una continua mejora de los catalizadores, los rendimientos son elevados en este procedimiento; en general se indican para ellos unos valores de 90 a 94%. Para los catalizadores, además de pedirseles el logro de un elevado rendimiento, se plantean otras exigencias para poder realizar dicho pro-

24.7.72

405351

29



cedimiento de modo satisfactorio en el sentido técnico y en el sentido económico. A estas exigencias pertenecen especialmente las de una alta resistencia mecánica de los cuerpos moldeados de catalizador, de elevados rendi-
5 mientos de espacio-tiempo así como de bajos costos de fabricación.

El presente invento tiene la misión de proporcionar un procedimiento para la preparación de un catalizador para la oxidación de metanol con gases que
10 contienen oxígeno, preferiblemente aire, con un contenido de compuestos oxídicos de molibdeno y hierro con una proporción ponderal de MoO_3 : Fe_2O_3 inferior a 10, que sea más resistente a la abrasión y más barato que los catalizadores hasta ahora conocidos, y haga posible ele-
15 vados rendimientos de espacio-tiempo simultáneamente con una elevada seguridad en funcionamiento.

De acuerdo con el invento esta misión se resuelve mezclando íntimamente el precipitado húmedo, secado o calcinado, obtenido de manera de por sí conocida
20 por coprecipitación de compuestos disueltos de molibdeno y hierro, con hasta 90% en peso, preferiblemente 3 a 60% en peso, de dióxido de titanio, referido al producto coprecipitado anhidro, empastando la mezcla, eventualmente después de nueva calcinación, con líquido y/o agente au-
25 xiliar de compresión, y transformándola en cuerpos mol-

405351

29



deados, calentando a éstos a continuación en atmósfera oxidante de modo escalonado, por ejemplo en el transcurso de 24 horas, a temperaturas entre 350 y 600°C, preferiblemente entre 400 y 500°C, y calcinando a la temperatura final durante un período hasta de 24 horas.

En una variante del procedimiento de preparación se puede calcinar el precipitado a 350 hasta 600°C, preferiblemente a 400 hasta 500°C durante un período de hasta 24 horas.

10 No obstante, se puede calcinar también la mezcla a base de precipitado secado o calcinado y dióxido de titanio antes de la transformación en cuerpos moldeados, a 350 hasta 600°C, preferiblemente a 400 hasta 500°C, durante un período hasta de 24 horas.

15 Se obtienen catalizadores especialmente buenos si la proporción de MoO_3 : Fe_2O_3 en el catalizador se encuentra por debajo de 10, y el contenido de TiO_2 es de 3 a 60% en peso.

20 Se obtienen otras propiedades ventajosas de los catalizadores que se pueden obtener de acuerdo con el invento si, referido a la suma de los compuestos oxídicos de molibdeno y de hierro se añade a la mezcla hasta 90% de dióxido de titanio, estando presente en el caso límite una proporción de MoO_3 a Fe_2O_3 a TiO_2 =
25 9 hasta 6 : 1 hasta 4 : 90. Desde luego, dichos catali-

405351

zadores no tienen la actividad máxima; su ventaja se encuentra en lugar de ello en el abaratamiento del catalizador al tiempo que la selectividad permanece prácticamente inalterada, y algunas veces incluso aumentada. La modificación con elevadas cantidades de dióxido de titanio es especialmente interesante cuando en una primera etapa se hace reaccionar del modo más selectivo que sea posible la parte principal de los reactivos y después de esto, en una segunda etapa, se hace reaccionar totalmente el gas de reacción que todavía no ha reaccionado en presencia de un catalizador de mayor actividad.

Dentro del marco del procedimiento de preparación de acuerdo con el invento se ha mostrado como conveniente calentar los cuerpos moldeados, con aportación de aire, en primer lugar de modo escalonado en el espacio de 24 horas a una temperatura de 430°C y calcinar a continuación durante cinco horas a esta temperatura.

La preparación de los cuerpos moldeados puede realizarse del siguiente modo: puede comprimirse en una prensa de formación de tabletas la mezcla de coprecipitado con dióxido de titanio con adición de un agente auxiliar de compresión, por ejemplo ácido esteárico, para formar tabletas de aproximadamente 3-4 mm de diámetro y de altura. Otro procedimiento de moldeo por compresión prevé comprimir la mezcla de coprecipitado con

405351



dióxido de titanio, después de empastar con un agente auxiliar de compresión líquido, por ejemplo agua, para formar cuerpos moldeados por extrusión con las dimensiones de 3-5 x 3-5 mm.

5 Si se prefiere un catalizador con forma irregular de granos se puede extender sobre un sustrato una mezcla de coprecipitado con dióxido de titanio, después de mezclar con un agente auxiliar de compresión líquido, por ejemplo agua, y triturarla, después de se-
10 do en aire, para formar granos de aproximadamente 3 a 4 mm de diámetro.

El invento se extiende además de ello al catalizador que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento descrito. Este está caracterizado por una compo-
15 sición de compuestos oxídicos de molibdeno y hierro con una proporción ponderal de MoO_3 : Fe_2O_3 inferior a 10 y un contenido hasta de 90% en peso de dióxido de titanio.

Finalmente, el invento abarca la utilización del catalizador descrito en procedimientos para la
20 oxidación de metanol con gases que contienen oxígeno, especialmente aire, para formar formaldehído.

Es necesaria una elevada resistencia mecánica de los cuerpos moldeados de catalizador, para que durante el funcionamiento no aparezca por desmenuzamiento
25 de los cuerpos moldeados una caída de presión progresiva



e indeseable en los tubos de reacción. Al aumentar la caída de presión aparecería una disminución de rendimiento así como un aumento de las reacciones secundarias, siempre que no se realizase un aumento compensatorio de la presión de la mezcla de metanol/aire que penetra en los tubos de reacción. A causa de la magnitud de las cantidades de gas a transportar, esta medida llevaría aparejado, sin embargo, un aumento no despreciable de los costos de funcionamiento. Por lo tanto, corresponde una gran importancia a la resistencia mecánica de los catalizadores, tal como se desprende también de la memoria de Patente alemana 1.144.252 y de la memoria de Patente alemana federal 1.282.611.

El contenido de dióxido de titanio del catalizador, previsto de acuerdo con el invento, acrecienta la resistencia mecánica de éste en alto grado. Mientras que, por ejemplo, en la memoria de Patente alemana 1.144.252 para los catalizadores de óxido de molibdeno/óxido de hierro preparados de acuerdo con el procedimiento allí publicado, con una proporción ponderal de Mo:Fe de 3,9 a 4,3 se indica una carga a la rotura de 7,4 kg por grano (cuerpo moldeado por extrusión 3,5 x 3,5 mm), la carga a la rotura de los catalizadores de óxidos de molibdeno, hierro y titanio utilizados de acuerdo con el invento y preparados de acuerdo con el modo de trabajo del siguiente Ejem-

405351 29



plo 1, dependiendo del contenido de TiO_2 , se encuentra en un valor hasta 120% superior, tal como se desprende de la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

5	Catalizador (cuerpos moldeados por extrusión)			Dimensiones mm	Carga media a la rotura kg/grano
	Composición % de MoO_3	% de Fe_2O_3	% de TiO_2		
	74,2	15,8	10,0	3,5 x 3,5	16,7
	57,5	11,9	30,6	3,5 x 3,5	13,9
10	44,3	8,5	47,2	3,5 x 3,5	8,5
	67,5	14,3	18,2	2,8 x 2,9	10,2

Dado que son elevados los costos de los catalizadores y los reactores de haces tubulares, se ha de pretender un rendimiento elevado de espacio-tiempo (kg de formaldehído por litro o kg de catalizador por hora). El rendimiento de espacio-tiempo es dependiente de la actividad y selectividad del catalizador y es limitado por efectos de temperatura. El catalizador utilizado de acuerdo con el invento, que contiene dióxido de titanio, posee sorprendentemente un rendimiento de espacio-tiempo especialmente elevado. Este -dependiendo de la composición del catalizador- puede ser hasta de 2 kg de HCHO/litro o kg de catalizador x hora (la densidad aparente del catalizador que contiene TiO_2 de cuerpos moldeados por extru-

405351



5 sión de 3,5 x 3,5 mm se encuentra en la proximidad de 1 kg/litro. Para catalizadores de óxidos de molibdeno y hierro sin dióxido de titanio se indican, de acuerdo con la Memoria de patente alemana 1.144.252, la Memoria de patente alemana federal 1.282.611 y la Memoria de publicación alemana 1.667.270, rendimientos de espacio-tiempo entre 0,5 y 0,9 kg de HCHO/litro de catalizador por hora.

10 Además de un elevado rendimiento de espacio-tiempo son deseables también bajos costos de producción para el catalizador. En los catalizadores usuales de óxidos de molibdeno y hierro resultan elevados costos de materias primas, especialmente debido al elevado contenido de molibdeno. En el catalizador mixto de 15 óxidos de molibdeno-hierro-titanio de acuerdo con el invento los costos de producción son esencialmente más bajos a causa del menor contenido de molibdeno. Así, por ejemplo, por la adición a la mezcla de 30% en peso de TiO_2 se reducen en aproximadamente 25% los costos de 20 materias primas del catalizador.

Además de las ventajas especificadas, que posee el catalizador mixto de acuerdo con el invento, se ha encontrado sorprendentemente como ventaja especial una dependencia llamativamente pequeña entre la formación 25 de formaldehído y monóxido de carbono y la temperatura

405351



en el margen de reacción que interesa.

La reacción fuertemente exotérmica del metanol con oxígeno para formar formaldehído y agua transcurre con liberación de 1.190 kilocalorías por kg de metanol. En una reacción secundaria indeseable, una parte del metanol reacciona en presencia de catalizador, no obstante, también para formar monóxido de carbono y agua, resultando por kg de metanol reaccionado 2.850 kilocalorías. A temperatura muy elevada se quema el metanol para formar dióxido de carbono y agua, liberándose adicionalmente otras 2.100 kilocalorías. Si tiene lugar en un grado demasiado grande la reacción secundaria para formar el monóxido de carbono, no sólo aparece una indeseable disminución del rendimiento, sino también un aumento de la temperatura en el catalizador, que conduce a una elevación de la velocidad de reacción con activación adicional de la reacción secundaria y finalmente a la total combustión del metanol.

Por lo tanto, un buen catalizador no sólo debe producir poco monóxido de carbono en un estado de trabajo estacionario, sino que tampoco debe ser demasiado sensible a variaciones de temperatura, sobre todo a elevaciones de temperatura.

Especialmente en el reactor tubular la sensibilidad del catalizador a la temperatura tiene gran



importancia para la conducción y regulación de la reacción. Si esta sensibilidad es grande, pequeñas oscilaciones en la concentración de metanol del gas empleado, en la cantidad de gas empleado, en la distribución del gas empleado sobre los diversos tubos del reactor, en la cantidad de agente refrigerante o en la temperatura del agente refrigerante, pueden conducir rápidamente a un sobrecalentamiento local, en ciertos casos incluso hasta "atravesar" el reactor. Este peligro es tanto mayor cuanto mayor sea el diámetro de los tubos con catalizador. Un tratamiento del problema ajustado a la técnica de regulación está dificultado por el hecho de que en cada uno de los tubos con catalizador, cuyo número asciende a varios miles en un reactor técnico, no se puede introducir un receptor de temperatura.

De los transcurros de las magnitudes indicadas, que se representan en las Figuras la y lb anejas, se puede deducir la influencia amortiguadora que tiene el contenido de dióxido de titanio de acuerdo con el invento en el catalizador de óxidos de molibdeno y hierro sobre la dependencia con la temperatura de la formación de formaldehído y monóxido de carbono.

En la Figura 1 se representan gráficamente resultados de ensayo con un reactor tubular de 15 mm de diámetro interior y una carga de catalizador de 50

405351



cm de longitud, provisto con una envolvente de refrige-
ración. Las condiciones de trabajo corresponden a las
citadas en los siguientes ejemplos. Los ensayos se rea-
lizaron hasta llegar a la temperatura del agente de ré-
frigeración bajo condiciones iguales. La figura la indi-
ca los resultados que se obtuvieron con un catalizador
de óxidos de molibdeno y hierro sin adición de TiO_2 (com-
posición de acuerdo con el ejemplo 4); la figura 1b indi-
ca los resultados que aportó un catalizador de óxidos de
molibdeno y hierro con un contenido de TiO_2 de 30% en pe-
so (composición de acuerdo con el ejemplo 8). En la figu-
ra la el máximo rendimiento de formaldehído (referido al
metanol empleado) se obtuvo con una temperatura del agen-
te de refrigeración de $265^{\circ}C$, y en la figura 1b el máximo
rendimiento de formaldehído se obtuvo con una temperatura
de $288^{\circ}C$. Las curvas superiores de línea interrumpida in-
dican el grado de transformación global de metanol, las
curvas gruesas indican el grado de transformación del me-
tanol en formaldehído y las curvas finas indican el gra-
do de transformación de metanol en monóxido de carbono.
En las abscisas se registra en cada caso la temperatura
del agente de refrigeración.

Se reconoce que en el caso de un cata-
lizador puramente de óxidos de molibdeno y hierro existe
un máximo pronunciado de la formación de formaldehído, y



405351

que este último disminuye nítidamente al aumentar la temperatura. Después de sobrepasarse el máximo aparece con mucha rapidez e intensidad la indeseable formación de monóxido de carbono, lo cual se puede leer o descifrar de modo especialmente claro a partir del aumento exponencial de la curva de CO. Por el contrario el catalizador de óxidos de molibdeno-hierro-titanio muestra un máximo muy ancho de la formación de formaldehído y sobre todo no muestra ninguna disminución nítida a temperatura más elevada. Esto se manifiesta inversamente en la curva de la formación de monóxido de carbono, que se encuentra a un nivel más bajo que con el catalizador de óxidos de molibdeno y hierro, y muestra un aumento esencialmente menor al aumentar la temperatura.

Un aumento de temperatura de 20°C por encima del máximo de la formación de formaldehído, producido por circunstancias exteriores (véase más arriba), provoca en el catalizador de óxidos de molibdeno y hierro una disminución de 2,1% del rendimiento de formaldehído (absoluto) y un aumento de 2,4% de la formación de monóxido de carbono. En el caso del catalizador que contiene óxido de titanio, los valores correspondientes son de 0,4 y 1,0 respectivamente.

La preparación del catalizador mixto utilizado de acuerdo con el invento puede realizarse de

405351

29



diferentes maneras, por ejemplo introduciendo con agitación una solución de sal de hierro, por ejemplo una solución de cloruro de hierro, en una solución de heptamolibdato de amonio, lavando repetidamente el precipitado de
5 óxidos de Mo y Fe, agregando a la mezcla el TiO_2 , separando por filtración la mezcla de óxidos y secando la torta de filtración. La torta de filtración secada es homogeneizada con agua y la pasta obtenida es extruida a través de una hilera. Los cordones obtenidos son secados
10 y triturados, y los cuerpos moldeados son calcinados.

Ejemplo 1

A una solución caliente a $60^{\circ}C$ de 0,617 kg de heptamolibdato de amonio en 12,4 litros de H_2O se añade en el espacio de 30 minutos, con vigorosa agitación,
15 una solución de 0,34 kg de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en 6,8 litros de H_2O , formándose un precipitado de óxidos de Mo/Fe. Se deja sedimentar el precipitado hasta que se pueden separar por decantación alrededor de 10 litros de solución transparente. El precipitado de óxidos de Mo/Fe es mezclado
20 luego con 10 litros de H_2O y es puesto en suspensión mediante agitación. Después de dejar sedimentar de nuevo, se separa por decantación nuevamente. En total los procesos de puesta en suspensión y separación por decantación se llevan a cabo seis veces.

25 Después de la última decantación se añaa-



den al precipitado de óxidos de Mo/Fe 0,215 kg de TiO_2 . La mezcla de óxidos de Mo/Fe/Ti es separada y a continuación es secada durante 2 días a $100^\circ C$, después de lo cual se obtienen 0,74 kg de catalizador bruto de óxidos de Mo/Fe/Ti.

El tratamiento ulterior del catalizador bruto de óxidos de Mo/Fe/Ti se efectúa por homogeneización con agua en un molino de mortero, preparándose una pasta con un contenido de agua de aproximadamente 45% en peso, que es dividida en dos mitades; y a) una de las mitades es extruída a través de una hilera de 4,7 mm de diámetro y b) la otra mitad es extruída a través de una hilera de 4 mm de diámetro.

Los cordones obtenidos son secados en aire durante 2 días y luego son triturados a la forma de cuerpos moldeados con una longitud media de a) alrededor de 4,0 mm y b) alrededor de 3,3 mm. Los cuerpos moldeados son llevados con aportación de aire, en el espacio de 24 horas a una temperatura de $430^\circ C$ y son mantenidos durante 5 horas a esta temperatura. El catalizador mixto terminado tiene una composición de 58,2% en peso de MoO_3 , 12,0% en peso de Fe_2O_3 y 29,8% en peso de TiO_2 , una superficie específica (según BET) de $9,5 m^2/g$ y unas dimensiones de los cuerpos moldeados en promedio en a) de 3,5 mm de diámetro y 3,5 mm de longitud

405351



y en b) de 2,95 mm de diámetro y 3,0 mm de longitud.

La carga media a la rotura de los cuerpos moldeados es en a) de 15 kg y en b) de 9,9 kg.

Para la preparación de catalizadores mixtos con otras proporciones diferentes de óxidos de Mo/Fe/Ti, en el procedimiento de preparación descrito en el Ejemplo 1 se hace variar únicamente la cantidad del heptamolibdato de amonio o del cloruro de hierro o del TiO_2 .

10 Ejemplo 2

En un tubo de acero inoxidable de 15 mm de diámetro interior se cargan 82 g del catalizador preparado de acuerdo con la) - correspondientes a una altura de carga de 49,9 cm.

15 Con una temperatura de entrada de $250^{\circ}C$ se hace pasar, por hora, una mezcla a base de 4 moles de CH_3OH + 57,5 moles de aire a través del tubo de reacción, que es barrido en su exterior por aceite con una temperatura de $290^{\circ}C$.

20 El grado de transformación de CH_3OH es de 98,8%, obteniéndose 3,69 moles de $HCHO$ /hora (92,3% de la teoría) con un rendimiento de espacio-tiempo de 1,35 kg/kg de catalizador x hora.

Ejemplo 3

25 En un tubo de acero inoxidable de 19 mm



de diámetro interior se cargan 133,3 g (altura de carga = 47,8 cm) del catalizador preparado de acuerdo con 1b).

Con una temperatura de entrada de 255°C se hace pasar a través del tubo de reacción, por hora, una mezcla de 3,70 moles de CH_3OH + 50,7 moles de aire. Temperatura del baño de aceite = 290°C.

El grado de transformación de CH_3OH es de 99,35%; de este modo se obtienen 3,44 moles de HCHO /hora (93,0% de la teoría). Rendimiento de espacio-tiempo de HCHO = 0,775 kg/kg de catalizador x hora.

Ejemplo 4

72 g de un catalizador comparativo sin adición de TiO_2 , preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, con cuerpos moldeados de aproximadamente 3,5 x 3,5 mm, son añadidos al tubo de reacción con un diámetro interior de 15 mm (altura de carga = 47,2 cm). El catalizador tiene una composición de 80,7% en peso de MoO_3 + 19,3% en peso de Fe_2O_3 . Por encima del catalizador se hace pasar, a una temperatura del baño de aceite de 270°C, por hora, una mezcla de dos moles de CH_3OH + 28,65 moles de aire con una temperatura de entrada de 240°C. En este caso se transforman 99,6% del CH_3OH y se obtienen 1,82 moles de HCHO /hora (91,4% de la teoría). Rendimiento de espacio-tiempo de HCHO = 0,76 kg/kg de catalizador x hora.

405351

29 J



Ejemplo 5

En el tubo de reacción con 15 mm de diámetro interior se introducen 49 g (altura de carga = 35,2 cm) de un catalizador preparado según el Ejemplo 1, que
5 posee la composición de 40,8% en peso de MoO_3 + 9,0% en peso de Fe_2O_3 + 50,2% en peso de TiO_2 . Los cuerpos moldeados de catalizador tienen las dimensiones de 4,2 x 4,2 mm.

Con una temperatura del baño de aceite de 320°C se hace pasar a través del tubo de reacción, por
10 hora, una mezcla caliente a 270°C de 2,51 moles de CH_3OH + 35,7 moles de aire, siendo de 97,1% el grado de transformación de CH_3OH . Se obtienen 2,28 moles de HCHO /hora (90,9% de la teoría). Rendimiento de espacio-tiempo de HCHO = 1,4 kg/kg de catalizador x hora.

15 Ejemplo 6

121,7 g del catalizador del Ejemplo 5 son cargados en el tubo de reacción de 19 mm de diámetro (altura de la carga = 49,6 cm) que está rodeado por un
20 aceite caliente a 300°C. Se hace pasar por hora una mezcla de 3,84 moles de CH_3OH + 55,7 moles de aire, que tiene una temperatura de entrada de 245°C.

Con un grado de transformación de CH_3OH de 98,7% se obtienen 3,52 moles de HCHO /hora (91,8% de la teoría). Rendimiento de espacio-tiempo de HCHO = 0,87
25 kg/kg de catalizador x hora.



Ejemplo 7

En el tubo de reacción de 15 mm de diámetro interior se cargan 88 g (altura de carga = 46,5 cm) de un catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 que posee la composición de 67,6% en peso de MoO_3 + 13,6% en peso de Fe_2O_3 + 18,8% en peso de TiO_2 . Los cuerpos moldeados de catalizador tienen unas dimensiones de 3,1 x 3,1 mm.

Por hora, con una temperatura del baño de aceite de 290°C, se hace pasar por encima del lecho de catalizador una mezcla caliente a 245°C de 2,25 moles de CH_3OH + 31,9 moles de aire. El grado de transformación de CH_3OH es de 99,1%, el rendimiento de HCHO es de 2,08 moles/hora (92,4% de la teoría). Rendimiento de espacio-tiempo de HCHO = 0,71 kg/kg de catalizador por hora.

Ejemplo 7

Un producto precipitado de óxidos de Mo/Fe precipitado y lavado de acuerdo con el Ejemplo 1 es separado, es secado a 100°C durante 24 horas y luego es calcinado a 430°C durante 5 horas. Los 0,52 kg obtenidos de óxidos de Mo/Fe son tratados con agua juntamente con 0,224 kg de TiO_2 en un molino de mortero para formar una pasta homogénea, que es extendida con 4 mm de espesor sobre un substrato. Después de secar en aire durante 24 horas los trozos obtenidos son desmenuzados al

405351



tamaño de granos de 2,8 - 4,0 mm y son calcinados - tal como se describe en el Ejemplo 1 -. Composición del catalizador: 56,5% en peso de MoO_3 + 13,4% en peso de Fe_2O_3 + 30,1% en peso de TiO_2 .

5 En el tubo de reacción de 15 mm de diámetro interior se cargan 75 g (altura de la capa de carga = 44,8 cm) de este catalizador. El catalizador consiste en granos de la fracción de 2,8 - 4 mm.

A una temperatura del baño de aceite de 10 300°C se hace pasar por encima de la capa de catalizador, por hora, una mezcla caliente a 260°C de 5,5 moles de CH_3OH + 71,0 moles de aire. El grado de transformación de CH_3OH es de 98,1%. Se obtienen 5,06 moles de HCHO por hora (92,1% de la teoría). Rendimiento de espacio-tiempo 15 de HCHO = 2,02 kg/kg de catalizador x hora.

Ejemplo 9

En el tubo de reacción de 15 mm de diámetro interior se encuentran 80 g (altura de capa de carga = 49 cm) del catalizador del Ejemplo 8. Este catalizador 20 fue tratado térmicamente de modo previo durante 2 horas a 500°C para el siguiente ensayo.

Se hace pasar por hora a través del tubo de reacción, con una temperatura del baño de aceite de 310°C, una mezcla de 2,21 moles de CH_3OH + 33,1 moles 25 de aire. El grado de transformación de CH_3OH es de 99,1%



y el rendimiento de HCHO es de 2,07 moles/hora (93,5% de la teoría). El rendimiento de espacio-tiempo de HCHO es de 0,775 kg/kg de catalizador x hora.

Ejemplo 10

5 El tubo de reacción de 15 mm de diámetro interior llenado con 79 g (altura de carga = 50,1 cm) de un catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 que posee la composición de 78,2% en peso de MoO_3 + 18,8% en peso de Fe_2O_3 + 3,0% en peso de TiO_2 . Los
10 cuerpos moldeados de catalizador tienen unas dimensiones de 3,1 x 3,1 mm. A través del tubo de reacción, que está rodeado por aceite circulante a 275°C, se hace pasar por hora una mezcla caliente a 245°C de 2,15 moles de CH_3OH + 32,1 moles de aire. En este caso el CH_3OH es
15 transformado en un 99,2%. Se obtienen 1,98 moles de HCHO/hora (92,1% de la teoría), lo cual corresponde a un rendimiento de espacio-tiempo de HCHO de 0,75 kg/kg de catalizador x hora.

Ejemplo 11

20 Un catalizador bruto de óxidos de Mo/Fe/Ti obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, secado durante 2 días a 100°C, es calcinado durante 5 horas a 430°C. El catalizador bruto calcinado es mezclado mediante un bloque de rodillos con 3% en peso de ácido esteárico como agente auxiliar de compresión y luego es com-
25

405351



primido para formar tabletas de aproximadamente 4 x 4 mm. Las tabletas son llevadas, con aportación de aire, en el espacio de 24 horas a una temperatura de 430°C y son calcinadas a esta temperatura durante 5 horas. Composición
5 del catalizador: 57,2% de MoO_3 + 12,1% de Fe_2O_3 + 30,7% de TiO_2 .

En el tubo de reacción de 15 mm de diámetro interior se cargan 76 g (altura de la capa de carga = 48 cm) de este catalizador.

10 Con una temperatura del baño de aceite de 290°C se hace pasar a través del lecho de catalizador, por hora, una mezcla caliente a 250°C de 2,01 moles de CH_3OH + 28,7 moles de aire. El grado de transformación de CH_3OH es de 99,3% y el rendimiento de HCHO es de 1,85
15 moles/hora (92,0% de la teoría) y el rendimiento de espacio-tiempo de HCHO es de 0,73 kg/kg de catalizador x hora.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 14 de Septiembre de 1971, con el número P 21 45 851.5, se acoge a los
20 beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

27.7.72

REIVINDICACIONES

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
5 los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de un catalizador para la oxidación de metanol con gases que contienen oxígeno para formar formaldehído con un contenido de compuestos oxídicos de molibdeno y hierro
10 con una proporción ponderal de $\text{MoO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ inferior a 10, caracterizado porque el precipitado húmedo, secado o calcinado, obtenido de manera de por sí conocida por coprecipitación de compuestos disueltos de molibdeno y
15 hierro, es mezclado íntimamente con hasta 90% en peso, preferiblemente 3 a 60% en peso de dióxido de titanio referido al coprecipitado anhidro, la mezcla, eventualmente después de nueva calcinación, es empastada con líquido y/o con agentes auxiliares de compresión y es transformada en cuerpos moldeados, estos son calentados
20 a continuación en atmósfera oxidante de modo escalonado, por ejemplo en el espacio de 24 horas, a temperaturas

27.7.72

- 23 -

Rey

405351

29



entre 350 y 600°C, preferiblemente entre 400 y 500°C, y son calcinados a la temperatura final durante un espacio de tiempo de hasta 24 horas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se somete a calcinación el precipitado a 350 hasta 600°C, preferiblemente a 400 hasta 500°C durante un período de tiempo de hasta 24 horas.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se somete a calcinación a la mezcla de precipitado secado o calcinado y dióxido de titanio, antes de la transformación en cuerpos moldeados, a 350-600°C, preferiblemente a 400-500°C, durante un período de tiempo de hasta 24 horas.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, referido a los compuestos oxídicos de molibdeno y hierro se añade a la mezcla 3-60% en peso de TiO_2 , teniendo los correspondientes 97-40% en peso restantes de $MoO_3 + Fe_2O_3$ una proporción ponderal de $MoO_3 : Fe_2O_3$ inferior a 10.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, referido a la suma de los compuestos oxídicos de molibdeno y hierro se añade a la mezcla hasta 90% en peso de TiO_2 , existiendo en el caso límite una proporción de $MoO_3 : Fe_2O_3 :$

27.7.72

- 24 -

pe

405351

29 J



TiO₂ de 9-6 : 1-4 : 90.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se calientan los cuerpos moldeados, con aportación de aire, primero de modo escalonado en el espacio de 24 horas a una temperatura de 430°C y se calcina a esta temperatura durante 5 horas.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se comprime la mezcla de coprecipitado con dióxido de titanio, con adición de un agente auxiliar de compresión, por ejemplo ácido esteárico, para formar tabletas de aproximadamente 3-4 mm de diámetro y altura.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se comprime la mezcla de coprecipitados con dióxido de titanio, después de empastar con un agente auxiliar de compresión líquido, por ejemplo agua, para formar cuerpos moldeados por extrusión con dimensiones de 3-5 x 3-5 mm.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de coprecipitado con dióxido de titanio, después de mezclar con un agente auxiliar de compresión líquido, por ejemplo agua, se extiende sobre un substrato, y después de secar en aire se tritura para formar granos de aproximada-

27.7.72

- 25 -

405351



mente 3-4 mm de diámetro.

10.- Procedimiento para la preparación de un catalizador para la oxidación de metanol con gases que contienen oxígeno.

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

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 JUL. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes

27.7.72
JJV

- 26 -

4 0535-4 AGO 1972



$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

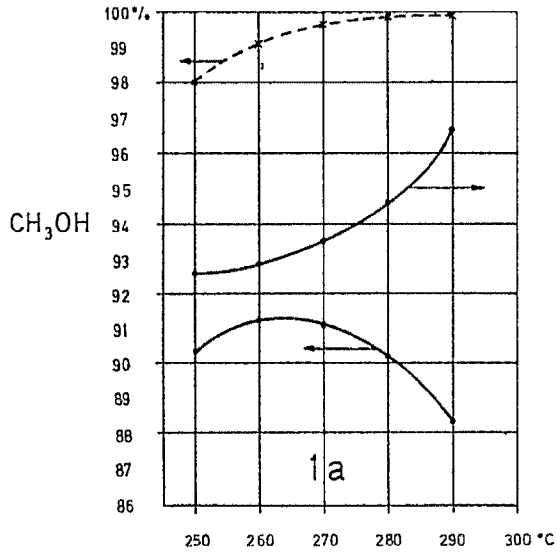
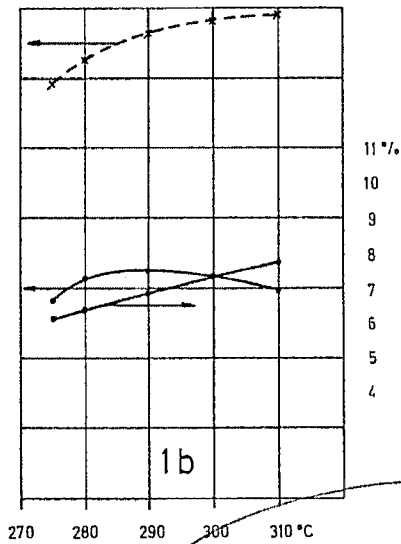


Fig.1

$\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$



Alberto de Eizaburu
Per Poder.