

442664

15 NOV. 1975

P.- 61.700

Appl. No. 383.037
CATALYST FOR
OXIDATION OF
METHANOL"

Int. Cl. B01J:CO 7B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de REICHHOLD CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en 525 North Broadway, R C I Building,
White Plains, Nueva York 10603, Estados Uni-
dos de América.

por: "UN METODO MEJORADO PARA PRODUCIR UN CATALIZADOR DE
OXIDACION"

10.11.75

- 1 -

POOR
QUALITY

Este invento se refiere a una mejora en la producción de catalizadores de oxidación que contienen cobalto, utilizados para la conversión de metanol en formaldehído, y al producto resultante.

5 Más particularmente, el método incluye las siguientes operaciones, que son antiguas en la técnica anterior:

I. formar un precursor de catalizador de óxido de hierro-óxido de molibdeno haciendo reaccionar una sal de hierro soluble en agua que tiene un pH entre 1,5 y 2,1
10 y una sal de molibdato soluble en agua que tiene un pH entre 2,25 y 5 para formar un precipitado que tiene una proporción molar de MoO_3 a Fe_2O_3 de desde aproximadamente 3,3:1 hasta 11,2:1 y

II. recuperar el precipitado y

15 III. deshidratar el precipitado hasta un contenido de humedad de desde aproximadamente 5 por cien a aproximadamente 30 por cien en peso, seguido por

IV, desmenuzamiento del precipitado y deshidratación continuada hasta un contenido de humedad de desde aproximadamente 2 por cien hasta aproximadamente 25 por cien en peso, y

20 V. activar el precipitado desmenuzado antes de poner en contacto con metanol colocando el precipitado en un convertidor para formaldehído o en un horno apropiado y haciendo pasar una suave corriente de aire a través del convertidor
25 o de un horno mientras que la temperatura es aumentada a des-

de aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 495°C y es mantenida hasta que se eliminan sustancialmente todos los vestigios de humedad y materia gasificable.

La mejora consiste en las siguientes operaciones:

5

A. antes de activar, el precipitado desmenuzado deshidratado es triturado hasta un tamaño de partículas que oscila entre aproximadamente 0,825 mm hasta aproximadamente 0,175 mm y luego

10

B. aglomerar las partículas finamente trituradas a la forma de aglomerados esféricos mientras que

15

C. simultáneamente se aplica a los aglomerados esféricos, mientras que éstos están formándose, una mezcla de heptamolibdato de amonio y de un compuesto que contiene cobalto seleccionado del grupo que consiste en cobalto metálico, óxido de cobalto, sales de cobalto y 6-molibdo-cobaltato (III) de amonio, de manera que el precursor de catalizador aglomerado final contenga desde 0,001 por cien hasta aproximadamente 0,20 por cien de cobalto en peso, y desde 0,01 por cien a aproximadamente 2 por cien de molibdato de amonio en peso, y

20

D. deshidratar los aglomerados esféricos hasta un contenido de humedad de aproximadamente 2 por cien hasta aproximadamente 10 por cien en peso.

25

Todavía más específicamente, el presente método comprende las siguientes operaciones, que son antiguas en

la técnica anterior:

5 I. formar un precursor de catalizador de óxido de hierro-óxido de molibdeno haciendo reaccionar una solución acuosa de cloruro férrico que tiene un pH que oscila entre 1,5 y 2,1, con una solución acuosa de molibdato de amonio que tiene un pH que oscila entre 2,25 y 5 para formar un precipitado que tiene una proporción molar de MoO_3 a Fe_2O_3 de desde aproximadamente 3,3:1 hasta 11,2:1 y que tiene una densidad relativa entre 2,1 y 4,3, y

10 II. recuperar el precipitado, y

III. deshidratar el precipitado hasta un contenido de humedad de desde aproximadamente 2 por cien hasta aproximadamente 25 por cien en peso, seguido por

15 IV. desmenuzamiento del precipitado y deshidratación continuada hasta un contenido de humedad de desde aproximadamente 2 por cien hasta, aproximadamente 10 por cien en peso y

20 V. activar el precipitado desmenuzado antes de ponerlo en contacto con metano, colocando el precipitado en un convertidor para formaldehído o en un horno apropiado y haciendo pasar una suave corriente de aire a través del convertidor o de un horno, mientras que la temperatura es aumentada a desde aproximadamente 340 hasta 450°C y es mantenida hasta que son eliminados sustancialmente todos
25 los vestigios de humedad y materia gasificable.

La mejora consiste en las siguientes operaciones:

5 A. antes de activar, el precipitado desmenuzado deshidratado es triturado hasta un tamaño de partículas que oscila desde aproximadamente 0,825 mm y aproximadamente 0,175 mm, y luego

B. aglomerar las partículas finamente trituradas a la forma de aglomerados esféricos que tiene un tamaño de malla 4 x 8, mientras que

10 C. simultáneamente se aplica a los aglomerados esféricos, mientras que éstos están formándose, una mezcla de heptamolibdato de amonio y un compuesto que contiene cobalto seleccionado del grupo que consiste en cobalto metálico, óxido de cobalto, sales de cobalto, 5-molibdocobaltato (III) de amonio y 6-molibdocobaltato (III) de amonio, de manera que
15 el catalizador aglomerado final contenga desde 0,013 por cien a aproximadamente 0,20 por cien de cobalto en peso y desde 0,01 por cien a aproximadamente 1,0 por cien de molibdato de amonio en peso, y

20 D. deshidratar los aglomerados esféricos hasta un contenido de humedad de aproximadamente 2 por cien hasta aproximadamente 10 por cien en peso.

25 La producción de catalizadores de óxido de hierro-
-óxido de molibdeno para utilizarse en la producción de formaldehído es bien conocida en la técnica y se han concedido muchas patentes, tales como las patentes de los Estados Uni-

dos números 1.913.405; 2.812.309; 3.152.997; 3.408.309;
3.420.783 y 3.716.497 que describen con detalle sus métodos
de preparación y utilización. Si bien el catalizador de
hierro-molibdato no modificado normal es muy eficaz, tiene
5 no obstante algunos inconvenientes, tales como la produc-
ción de pequeñas cantidades de monóxido de carbono, dimetil-
éter y ácido fórmico. Además de ello, estos catalizadores
requieren también un período de acondicionamiento lento y
largo antes de que se obtengan velocidades de producción
10 plena. Con el fin de superar estos defectos, se han inten-
tado modificaciones en el catalizador fundamental. La fina-
lidad de estos aditivos es aumentar el rendimiento de for-
maldehído y reducir la cantidad de subproductos indeseables,
tales como el ácido fórmico y monóxido de carbono. Compues-
15 tos tales como sales de amonio y compuestos de cobalto han
sido utilizados y se describen también, por ejemplo, en las
patentes de los Estados Unidos números 3.408.309 y 3.716.497
y en la patente británica número 909.376. Estos compuestos
adicionales son reivindicados para ser añadidos o bien por
20 precipitación conjunta del compuesto durante la formación
del precursor de catalizador de óxido de hierro-óxido de
molibdeno, o simplemente incorporando en la mezcla el aditi-
vo deseado antes de densificar el precipitado a su forma
física deseada. No obstante, para los expertos en la mate-
25 ria es sabido que el molibdato de cobalto no puede ser pre-

5 precipitado conjuntamente añadiendo meramente de modo conjunto una sal de cobalto y un molibdato. Este método de preparación dará como resultado un catalizador que contenga sólo una cantidad muy pequeña de cobalto, si la contiene. Por lo tanto, la introducción de cualquier cantidad sustancial de cobalto en el catalizador de hierro molibdato habrá de ser realizada mezclándolo con el precipitado de hierro y molibdato, sintetizando primeramente un compuesto portador de cobalto que sea compatible con el catalizador de hierro-molibdato y luego mezclandó a ambos entre sí. Además de ello, ninguno de estos aditivos tiene ningún efecto sobre el largo período de acondicionamiento antes de llegar a la plena producción.

10 Adicionalmente, se ensayaron también diferentes configuraciones físicas del catalizador, pero tampoco éstas fueron satisfactorias.

15 Por lo tanto, un objeto de este invento es producir catalizadores mejorados de hierro-molibdato modificados con cobalto, útiles para la oxidación de metanol para formar formaldehído, que reduzcan grandemente la formación de monóxido de carbono, dimetiléter y ácido fórmico que normalmente se forman y que requieran un período de entrada en actividad mucho más corto.

20 Se han descubierto unos nuevos medios de introducir cobalto en catalizadores de hierro-molibdato, con los cuales es sustancialmente mejorado el rendimiento de los catalizado-

25

res de hierro-molibdato, tal como los que se describen en las patentes de los Estados Unidos números 1.913.405 y 2.812.309. La mejora se logra con una concentración global de cobalto en el margen de 0,001 por cien hasta 0,20 por cien en peso del precursor de catalizador.

Esto se ha logrado ahora mediante las operaciones de triturar finamente y aglomerar el precursor de catalizador a la forma de aglomerados aproximadamente esféricos al mismo tiempo que se aplica un recubrimiento no homogéneo, irregular, de un compuesto que contiene cobalto y molibdato de amonio antes de la deshidratación y la activación finales. La forma, un aglomerado aproximadamente esférico, es única en su género, igual que lo es la preparación, en que el cobalto es aplicado a la superficie de las partículas de catalizador en lugar de ser mezclado íntimamente o dispersado como en la técnica anterior.

Debido a su forma, este catalizador tiene las ventajas de menor caída de presión durante el trabajo, dando como resultado menos consumo de energía y un período de entrada en actividad reducido sustancialmente, antes de que se obtengan velocidades de producción plena. Debido al carácter no homogéneo logrado por la aplicación de cobalto en la superficie, se mejoran sustancialmente la especificidad y el rendimiento de conversión con relación a otros catalizadores de oxidación. Debido a la forma y al método de

preparación, el catalizador trabajará durante un período más largo a la misma velocidad, y por consiguiente será más económico. Otras ventajas resultarán evidentes de la memoria descriptiva.

5 Tal como se describe con anterioridad, es sabido en la técnica que la adición de cobalto a catalizadores de hierro-molibdato tiene un beneficioso efecto. En la patente británica número 908.376 se describe que el óxido de cobalto, cuando es mezclado íntimamente dentro del catali-
10 zador de hierro y molibdato, mejora la actividad, la selectividad, el rendimiento de conversión y la productividad de los correspondientes catalizadores binarios de molibdeno y de hierro. La patente limita la composición a 1,2 por cien hasta 2,5 por cien de cobalto e indica que si el catalizador contiene menos de 1,2 por cien de Co, la influencia
15 del cobalto es nula y la actividad del catalizador ternario es igual a la de los correspondientes catalizadores binarios de molibdeno y de hierro. Se indica también que, por otro lado, si el catalizador contiene mas de 2,5 por cien de Co,
20 la influencia del cobalto se hace negativa y el catalizador resultante proporciona conversiones de metanol en formaldehído que son menores que las obtenidas con el catalizador binario de molibdeno y hierro. En todos los casos, estas patentes reivindican sólo los compuestos cobaltosos.

25 Por lo tanto, las ventajas reivindicadas en las

referencias de la técnica anterior se logran sólo con una concentración global de cobalto que es mucho menor que la que hasta ahora ha sido considerada posible. Para ser más específico, el presente método de introducir cobalto produce un catalizador no homogéneo con una menor concentración global de cobalto que la que se sabía anteriormente que poseía un efecto beneficioso. La diferencia principal de utilizar compuestos cobálticos tales como 6-molibdocobaltato de amonio en comparación con el uso de compuestos cobaltosos consiste en que se reduce grandemente la formación de ácido fórmico, mientras que los compuestos cobaltosos no exhiben este efecto.

Para ilustrar la alta selectividad, los elevados rendimientos de formaldehído y la baja acidez del producto de conversión que puede obtenerse con el catalizador de acuerdo con el presente invento, se obtuvieron los siguientes datos de instalación experimental y se presentaron en la Tabla I.

TABLA I

Forma de Catalizador	Contenido de cobalto (% en peso)	MeOH no reaccionado (% en moles)	Monóxido de carbono (% en moles)	g de ácido fórmico/g de formaldehído	Rendimiento de formaldehído %
Granular	0	1,50	5,04	0,00035	91,68
Granular	0,780	2,40	3,50	0,00094	92,62
	(añadido como $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)				
Esferas	0,022	1,57	3,72	0,00018	92,64
Esferas	0,078	1,47	4,23	0,00008	92,70
Esferas	0,130	1,51	3,77	0,00066	92,74

Los datos de instalación experimental se obtuvieron en las condiciones de velocidad espacial de 7.300 horas^{-1} y una concentración de metanol de 8 por cien en volumen en aire. De la Tabla I resulta evidente que el catalizador de hierro-molibdato modificado con cobalto con configuraciones aproximadamente esféricas proporciona menos cantidad de producto de combustión y de ácido fórmico, dando como resultado un rendimiento mucho mayor de formaldehído.

Otra característica importante del presente invento es la forma física o configuración del catalizador. Los catalizadores de hierro-molibdato conocidos son homogéneos, y por ser cata-

lizadores no soportados, son frágiles y triturados con facilidad o desmenuzados a la forma de partículas menores. Esto da como resultado una pérdida de catalizador utilizable durante la manipulación. Otra desventaja más consiste en que la rotura en forma de partículas menores durante el trabajo da como resultado un aumento indeseable en la caída de presión. Todavía otra desventaja es la falta de uniformidad de carga en tubos debido a su forma irregular, dando como resultado una caída de presión variable de un tubo a otro en un reactor de lecho fijo multitubular. Esto, a su vez, da como resultado velocidades variables del reaccionante que pasa a través de los tubos individuales. Como resultado de ello, algunos tubos oxidarán en exceso al reaccionante y algunos de ellos lo oxidarán en déficit; por lo tanto, el rendimiento de conversión es menor.

Se han desarrollado hasta ahora muchos métodos para superar estas desventajas. Por ejemplo, se ha producido un catalizador precursor que contiene más agua y es más fácil de transportar. El precipitado húmedo de hierro-molibdato ha sido amasado o el precipitado semiseco ha sido sometido a tratamiento a través de rodillos para aumentar la coherencia de los catalizadores y hacerlos menos frágiles. Otras técnicas, realizadas por separado o en combinación con las anteriores, consisten en formar piezas extruídas o tabletas mediante la aplicación de presión al precipitado húmedo, en

estado plástico, de hierro-molibdato.

Si bien estas técnicas proporcionan un catalizador menos frágil y una forma física o configuración más uniforme, introducen un grave defecto en el hecho de que ha de utilizarse una mayor masa de catalizador para proporcionar un tiempo de contacto suficiente de los reaccionantes y una superficie específica suficiente. Por lo tanto, estas técnicas producen una forma de catalizador menos económica.

Otra ventaja con el catalizador de hierro-molibdato con configuraciones aproximadamente esféricas consiste en que éste es más versátil que las otras formas, tales como formas granulares, modulares y de tabletas, en que puede ser utilizado con más facilidad en tubos convertidores de diferentes tamaños. A causa de su facilidad de manipulación, puede ser utilizado para cargar un convertidor con tubos de pequeño diámetro con mucha mayor facilidad que las otras formas del mismo tamaño. A este respecto, los materiales granulares tienden a formar puentes entre ellos dentro de los pequeños tubos del convertidor si es incorrecta la selección de tamaños del catalizador y pueden resultar un tubo o tubos casi vacíos, afectando de este modo desfavorablemente a la subsiguiente utilización del catalizador. Debido a su carácter geométrico intrínseco de las esferas, el catalizador de hierro-molibdato con configuraciones aproximadamente esféricas tiene mucha menos probabilidad de formar puentes dentro de los tubos del

convertidor y pueden ser cargado dentro de tubos grandes igual que también dentro de tubos pequeños, con mayor uniformidad y facilidad. Además de ello, a causa del muy lento aumento de contrapresión y de la carga uniforme de tubos grandes igual que de tubos pequeños con el catalizador de configuración esférica, éste puede ser utilizado para convertir metanol en formaldehído con una mayor velocidad que con la que lo pueden convertir los materiales granulares. Normalmente, la concentración de metanol en aire es mantenida en alrededor de 7 por cien en volumen para los materiales granulares en una etapa temprana de la duración en servicio útil del catalizador. Un rápido aumento de la concentración de metanol da como resultado usualmente un rápido aumento de la contrapresión. Sólo puede utilizarse una concentración de metanol de 10 por cien en volumen en aire con el catalizador esférico sin experimentar mayor aumento de contrapresión. El catalizador esférico es más productivo desde el comienzo.

En general, la duración en servicio útil del catalizador es dependiente de la contrapresión y del aumento de la temperatura del baño con el tiempo. Cuando uno cualquiera de estos dos factores alcanza el máximo de diseño de la instalación, el catalizador habrá de ser reemplazado. Por lo tanto, si estos dos factores, contrapresión y temperatura del baño, son bajos y aumentan lentamente con el tiempo, el catalizador tendrá una larga duración en servicio útil como catalizador. El catalizador

de hierro-molibdato activado con cobalto, de acuerdo con el presente invento, tiene tales características de larga duración en servicio útil del catalizador, y difiere apreciablemente de los catalizadores conocidos. Para ilustrar este punto, los datos de instalación se presentan en las figuras 1 y 2. En la figura 1, la contrapresión, medida en kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, es representada gráficamente en función del tiempo como número de días de trabajo. En la figura 2, la temperatura del baño requerida para mantener un grado específico de conversión de reaccionantes en producto, medida como grados centígrados, es representada gráficamente en función del tiempo como número de días de trabajo. En ambas figuras, la curva I se refiere al catalizador de acuerdo con el presente invento y la curva II se refiere a un catalizador normal de hierro-molibdato.

Ambas representaciones gráficas se dan para una velocidad espacial de 6400 horas⁻¹ y una concentración de metanol de 9,5 por cien en volumen en aire. Tal como es evidente en las figuras I y II, la curva I es bastante diferente de la curva II. La curva I comienza apreciablemente más baja que la curva II y tiene una inclinación mucho menor, y finalmente estas curvas discurren casi paralelamente a las abscisas. Corrientemente, las ventajas con el catalizador de acuerdo con el presente invento son evidentes a este respecto.

Compuestos que contienen cobalto apropiados para el

5 uso se seleccionan de un grupo que comprende cobalto metálico, óxido de cobalto, 6-molibdocobaltato(III) de amonio, 5-molibdo cobaltato de amonio y similares. Se ensayaron diversos niveles de contenidos de cobalto, según se analizaban en el precursor de catalizador terminado, que oscilaban entre 0,001 por cien y aproximadamente 1,2 por cien en peso, pero se encontró que un margen de desde aproximadamente 0,013 por cien a aproximadamente 0,13 por cien en peso rendía los mejores rendimientos. Este es el margen preferido.

10 Se encontró también que con el fin de lograr los máximos beneficios del recubrimiento de cobalto, era necesario aplicar también un recubrimiento de heptamolibdato de amonio. La cantidad preferida de heptamolibdato de amonio es desde 0,01 por cien a aproximadamente 1 por cien en peso del precursor de catalizador terminado.

15 Tanto el compuesto que contiene cobalto como el heptamolibdato de amonio pueden ser aplicados de cualquier manera conveniente, pero es preferible aplicarlos ambos en forma de soluciones acuosas, simplemente rociando los aglomerados, según se van formando en la bandeja de aglomeración. Tanto agua como alcoholes, tales como metanol, etanol, butanol, propanol e isopropanol, pueden utilizarse como solución de vehículo.

25 Cuando el compuesto de cobalto es aplicado en forma de una solución, la solución puede contener desde aproximadamente 0,113 por cien a aproximadamente 3,0 por cien en peso y desde aproximadamente 0,02 por

cien a aproximadamente 2 por cien en peso de heptamolibdato de amonio con el fin de obtener los porcentajes deseados de los compuestos con respecto al precursor de catalizador terminado.

5 En el caso de recubrimiento en forma de polvo, se pueden depositar neumáticamente cobalto metálico, óxido de cobalto u otros compuestos que contengan cobalto, finamente divididos, sobre partículas de catalizador húmedas o mojadas, y la magnitud de carga de aire determinará la cantidad de
10 cobalto aplicado a la superficie.

 Para producir el catalizador de hierro-molibdato modificado con cobalto con configuraciones aproximadamente esféricas, se obtiene en primer término el precipitado de hierro-molibdato, se le filtra separándolo de agua de una ma-
15 nera apropiada, y se le lava y seca en un horno siguiendo el método bosquejado en la patente de los Estados Unidos número 2.812.309. Un ejemplo típico de producción del catalizador es el siguiente: la torta de filtración de molibdato de hierro seco es sometida a una cuidadosa trituration para obtener
20 materiales finos con tamaños de granos en su mayor parte de 0,825 hasta 0,175 mm, pero puede contener algunos tamaños más finos. La elección del tamaño de granos y de la distribución de tamaños es dependiente de la facilidad de aglomeración y del rendimiento de tamaños, así como de la densidad
25 aparente del catalizador esférico deseado. Normalmente, los

granos finos son mas fáciles de rodar y por lo tanto resultan rendimientos de tamaños mayores y una alta densidad aparente. Los materiales finos son alimentados constantemente a una bandeja rotatoria inclinada, en donde una solución de sal de cobalto con una concentración previamente determinada es aplicada a los materiales finos que están siendo hechos rodar y a los aglomerados esféricos. La bandeja es equipada con paletas para retirar por rascado materiales finos desde el fondo y desde los bordes. Los aglomerados húmedos, con aproximadamente 38 por cien - 60 por cien de humedad, ruedan fuera de la bandeja de modo continuo y son secados en un horno hasta un contenido de humedad que oscila desde aproximadamente 2 por cien hasta aproximadamente 10 por cien en peso después de 2 días de secado en aire a la temperatura ambiente. Los aglomerados esféricos secados son luego tamizados a los tamaños deseados, que oscilan preferiblemente desde malla 4 a malla 8, para su utilización. Los aglomerados con tamaño inferior y con tamaño superior a los permitidos son nuevamente triturados y mezclados con materiales finos de nueva aportación para su nueva aglomeración.

El secado del catalizador aglomerado deberá ser gradual; primeramente se seca en aire a la temperatura ambiente para evitar la adherencia mútua de los aglomerados, luego se seca en horno a temperatura creciente hasta de 105°C con circulación de aire, de manera que se efectúa la contracción

gradual de los aglomerados sin favorecer un desmenuzamiento y un revestimiento. El tiempo de secado en horno total es de aproximadamente 7 días.

5 La activación del catalizador aglomerado es similar al procedimiento de secado en su modo de graduar el aumento de temperatura. Uno de los modos típicos de activación consiste en aumentar gradualmente la temperatura del catalizador desde 60° hasta 350-450°C mientras se hace pasar una pequeña corriente de aire a través del lecho de catalizador. Normalmente, el lecho de catalizador es mantenido primero a 360°
10 hasta 380°C durante 2 horas antes de ser calentado a 410°C hasta 450°C. El catalizador es mantenido entre 350° y 450°C durante 3 horas antes de enfriar hasta aproximadamente 250°C para la utilización. Se necesitan aproximadamente 32 horas
15 para la activación del catalizador aglomerado.

La activación del catalizador aglomerado se puede llevar a cabo en el interior o en el exterior de un convertidor, dependiendo de las disponibilidades de equipos. No obstante, desde los puntos de vista de uniformidad del producto,
20 conveniencia para el usuario y facilidad de manipulación, se prefiere activar el catalizador aglomerado en el exterior de un convertidor de metanol. De este modo puede ser evitada la falta de uniformidad del catalizador causada por la variación en los equipos del usuario y en el personal. Adicionalmente
25 el catalizador activado ha adquirido una resistencia mecánica mejorada, que hace posible que el catalizador sea manipulado

y transportado sin desmenuzarse ni formar polvo y está dispuesto para producir.

Preparación de un precursor de catalizador de óxido de hierro-óxido de molibdeno de acuerdo con la patente de los Estados Unidos 2.812.309.

El siguiente experimento se llevó a cabo en un reactor revestido con vidrio del siguiente modo:

Ejemplo I.

1.- 17,9 kg de trióxido de molibdeno de calidad técnica (con 90% de MoO_3) fueron añadidos a 463,5 kg de una solución acuosa al 2,9 por cien de hidróxido de sodio con rápida agitación para disolver la totalidad del MoO_3 . La temperatura de la solución aumentó hasta aproximadamente 60-71°C durante la adición del trióxido de molibdeno a la solución cáustica.

2.- La solución resultante de molibdato de sodio fue filtrada mientras estaba caliente, para eliminar el material no disuelto. Los sólidos remanentes (esencialmente dióxido de silicio e hidróxido férrico) fueron desechados.

3.- Se añadió suficiente cantidad de HCl de calidad de reactivo, concentrado (12 normal) para llevar el pH de la solución de molibdato de sodio hasta 2,0. Esta solución fue llamada Solución A.

4.- 9,0 kg de cloruro férrico de calidad de reactivo ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fueron disueltos en 450 kg de agua y se denomina-

ron Solución B. El pH de esta solución fue medido y se encontró que era de 1,7.

5.- Solución A fue añadida a Solución B con rápida agitación.

5 6.- El precipitado fue dejado sedimentar, y luego el líquido sobrenadante fue retirado por sifonamiento.

7.- El precipitado fue lavado con 450 kg de agua fría.

10 8.- El precipitado fue nuevamente dejado sedimentar y después las aguas de lavado fueron retiradas por sifonamiento.

15 9.- El precipitado fue hecho pasar luego al filtro y se eliminó la mayor cantidad posible de agua mediante filtración en vacío. Se dejaron acumularse tortas de filtración hasta un espesor de 37,5 mm - un espesor satisfactorio para posterior secado - antes de su retirada desde el filtro.

10.- Después de haber sido retiradas desde el filtro, las tortas fueron colocadas sobre estantes ventilados y secadas al aire durante 5 días a la temperatura ambiente.

20 11.- El secado adicional consistía en lo siguiente:

a. 48 horas a 79,5°C;

b. 72 horas a 107°C;

c. Las tortas de filtración fueron volteadas y rotas en trozos de malla 1 o tamaño menor; luego fueron secadas durante 24 horas a 149°C.

25

10.11.75

12.- Este precipitado secado - que tenía un contenido de humedad de aproximadamente 13,4 por cien y contenía aproximadamente 15,5 por cien de Fe_2O_3 - fue desmenuzado a menos de malla 6 y más de malla 10, para producir aproximadamente 9 kg de precursor de catalizador.

Ejemplo II.

Un precursor de catalizador de óxido de hierro-óxido de molibdeno fue preparado en un equipo de porcelana revestido con vidrio del siguiente modo:

1.- 11,310 kg de cloruro férrico de calidad C.P. ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) fueron disueltos en 600 litros de agua inicialmente a 21°C. El pH de la solución resultante fue de aproximadamente 1,7.

2.- En un recipiente separado se disolvieron 25,386 kg de heptamolibdato de amonio de calidad C.P.

$[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$
fueron disueltos en 400 litros de agua inicialmente a 52°C. El pH de la solución resultante era de aproximadamente 5,3. Este pH fue ajustado a 2,25 utilizando aproximadamente 5,4 kg de ácido clorhídrico de calidad C.P. (12 normal).

3.- La solución de molibdato de amonio fue luego añadida lentamente con una agitación rápida y eficaz a la solución de cloruro férrico, siendo de aproximadamente una hora

el tiempo total transcurrido.

5 4.- El precipitado amarillo verdoso resultante fue dejado sedimentar durante aproximadamente 6 horas y el líquido sobrenadante fue eliminado por sifonamiento. Luego el precipitado sedimentado fue lavado con agua fría en dos porciones separadas de aproximadamente 80 litros cada una, siendo dejado sedimentar el precipitado durante 4 horas después de cada lavado, antes de eliminar por sifonamiento las aguas de lavado.

10 5.- La suspensión resultante fue luego filtrada en vacío hasta un espesor de torta de 37,5 mm.

6.- Luego las tortas fueron secadas de acuerdo con el método del Ejemplo I, etapas 10 y 11.

15 7.- El precursor de catalizador secado fue luego desmenuzado a menos de malla 8 y a más de malla 20.

Preparación de catalizador mejorado de óxido de hierro-óxido de molibdeno modificado con cobalto.

Ejemplo III.

20

El precipitado de hierro-molibdato secado procedente del Ejemplo II, fue triturado a través de un molino de martillos hasta que el tamaño de las partículas oscilaba entre aproximadamente 0,175 mm y aproximadamente 0,825 mm. Luego éstas fueron hechas pasar a través de una bandeja de

25

aglomeración para formar aglomerados esféricos que tenían un tamaño de malla 4 x 8. La bandeja de aglomeración tenía un diámetro de 975 mm, estaba hecha de acero inoxidable con una profundidad de bandeja de 100 mm y un ángulo de bandeja de 59° y estaba equipada con tres paletas para eliminar por rascado los materiales finos desde el fondo y los bordes de la bandeja. Se utilizó una velocidad de la bandeja de 20 rpm. para aglomerar los materiales finos.

Los materiales finos triturados fueron alimentados a la bandeja rotatoria al tiempo que se rociaba dentro de la bandeja una solución acuosa que contenía 1 por cien en peso de 6-molibdocobaltato (III) de amonio y 0,026 por cien en peso de heptamolibdato de amonio. Las bolas terminadas tenían aproximadamente 47 por cien de humedad en peso. Luego éstas fueron secadas en aire durante 2 días y después secadas en horno a temperaturas crecientes hasta de 105°C con circulación de aire, hasta un contenido final de humedad de 6,8 por cien en peso. El tiempo total de secado fue de 7 días. El precursor de catalizador terminado estaba luego dispuesto para ser activado en un convertidor para formaldehído o de otro modo.

Ejemplo IV

Según el Ejemplo III, se prepararon precursores de

catalizador aglomerados adicionales que tenía cantidades diferentes de 6-molibdo-cobaltato (III) de amonio aplicado. Se utilizó la misma cantidad (0,026 por cien en peso) de solución acuosa del heptamolibdato de amonio. En lugar del molibdato puede utilizarse para-wolframato de amonio.

Los cuatro niveles de concentración de la solución de rociado utilizada fueron los siguientes:

TABLA I

6-molibdocobaltato de amonio Concentración en solución de rociado en función del contenido de cobalto en el catalizador aglomerado en bolas.			
Concentración de rociado (% en peso)	Contenido de cobalto(% en peso)		
	Calculado	Analizado	
0,113	0,005	0,013	
0,513	0,022	0,018	
1,790	0,078	0,043	
3,000	0,130	0,073	

La diferencia entre el contenido de cobalto calculado en el catalizador y el valor analizado es debido a un recubrimiento irregular o a la naturaleza heterogénea de la lubricación de cobalto.

Estos precursores de catalizador fueron cargados

luego en un convertidor para formaldehído de instalación experimental, fueron activados y después utilizados para oxidar metanol con el fin de formar formaldehído. Los lechos de catalizador tenían una profundidad de 575 mm y fueron activados a 380 hasta 445°C. Se utilizó siempre una circulación de 22,64 litros en condiciones normales por minuto por tubo y una proporción de metanol de aproximadamente 8. La Tabla II resume los datos obtenidos a partir de los ensayos.

5

10

15

20

25

TABLA II

Experi- mento	EFFECTOS DEL CONTENIDO DE Co SOBRE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR			R (I)	Temperatu ra del ba- ño(°C)(II)			LA SEI Contra- presión ΔP (en kg)
	Contenido de Co (%) en peso	Tempera- tura de activación (°C)	T calien te (°C)		ti	tm	tf	
1	0,005	380	389	7,95	244			1,9
		445	391	8,67	248			1,8
2	0,022	390	385	7,0	234	234	237	2,4
		431	365	8,3	240	236		2,1
3	0,078	380	385	7,8	232	238	240	2,4
		436	374	8	233	233		2,0
4	0,130	424	390	7,8	233	234		2,3
5	Catalizador granular regular	388	374	7,5	230	234		3,3
6	(Testigo) aglomerado pero sin tra- tamiento su- perficial	439	386	7,5	228	231		2,4
		380		7,5	236	236		2,9
7	Catalizador granular regular mezclado con $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Co=1,09%	390	374	6,7	244	250		2,6
		437	382	8,2	248	252		2,1

(I) R = moles de MeOH/moles de aire x 100 proporción molar de me-
tanol a aire.

(II) ti= temperatura del baño en la puesta en marcha. tm= tempera-
tura del baño después de haber trabajado durante 3 días;
tf= temperatura del baño después de 2 semanas.

A II

ZADOR		LA SELECTIVIDAD					
temperatura (°C)(II)	Contra- presión ΔP (en kg)	Pérdidas de MeOH (Moles %)	CO (moles %)	DME (moles %)	gHCOOH/ g CH ₂ O	Rendimiento CH ₂ O (%)	
tm	tf						
	1,9	1,80	5,17	1,70	0,00053	91,33	
	1,8	2,70	5,50	1,68	0,00009	90,12	
234	237 2,4	1,56	4,74	2,23	0,00073	91,47	
236	2,1	1,57	3,72	2,07	0,00018	92,64	
238	240 2,4	1,74	4,73	1,62	0,00069	91,91	
233	2,0	1,47	4,23	1,63	0,00008	92,70	
234	2,3	1,51	3,77	1,96	0,00066	92,74	
234	3,3	1,90	5,15	1,63	0,00066	91,33	
231	2,4	1,50	5,04	1,77	0,00035	91,69	
236	2,9	1,62	4,99	1,87	0,00075	91,50	
250	2,6	2,09	4,63	1,14	0,00094	92,55	
252	2,1	2,40	3,49	1,48	0,00094	92,62	

de me-

tempera-

3 días;

Las manifiestas ventajas del presente invento pueden verse con bastante facilidad comparando los diferentes experimentos. El Experimento 5 es el catalizador normal de óxido de hierro-óxido de molibdeno procedente del Ejemplo I que se utiliza con bastante amplitud en todo el mundo para la producción de formaldehído a partir de metanol. Compárese su rendimiento con el del Experimento 6 que es el catalizador normal procedente del Ejemplo I que había sido finamente triturado y aglomerado en forma de bolas, pero que no había sido sometido al tratamiento superficial de este invento. El experimento 6 tenía mucho menor aumento de contrapresión y buena actividad de catalizador, lo cual es evidenciado por el hecho de que la temperatura del baño de reactor no había de ser ajustada continuamente para obtener un elevado grado de conversión. No obstante, la formación de ácido fórmico era más elevada mientras que el rendimiento de formaldehído permanecía aproximadamente igual. El Experimento 3 es el catalizador aglomerado preferido. Comparando los Experimentos 3 y 5, puede verse que el Experimento 3 tiene una contrapresión extremadamente baja, significativamente menos CO producto, así como menos dimetiléter. La cantidad de ácido fórmico es menor de 1/4 de la producida en el Experimento 5. Además de ello, el rendimiento de formaldehído es aumentado desde 91,33 por cien para el Experimento 5 hasta 92,70 por cien para el experimento 3.

El Experimento 7 es el catalizador granular normal mezclado con molibdato de cobalto que fue preparado de acuerdo con las enseñanzas de la patente británica número 909.376. En el Experimento 7, el rendimiento de formaldehído, es aceptable. No obstante, al comparar el Experimento 7 con el Experimento 3, que es el catalizador preferido, la gran diferencia estriba en que con el recubrimiento no homogéneo con cobalto, que está esencialmente en su totalidad en forma cobáltica (en el estado de valencia tres en comparación con el de la patente británica que está en forma cobaltosa o en estado de valencia dos) se puede lograr una reducción de diez veces en la formación de ácido fórmico, de 0,00008 en comparación con 0,00094 gramos de ácido fórmico por gramo de formaldehído. El ión cobaltoso puede ser oxidado térmicamente en la presencia de aire hasta su estado de oxidación más alto, el estado de valencia tres durante la operación de calcinación del catalizador, pero requiere una temperatura mucho mayor que 450°C y la temperatura excesivamente más alta reducirá la actividad del catalizador, y por lo tanto no es práctico trabajar de este modo.

Por lo tanto, se puede obtener con facilidad la conclusión de que la presión de ión cobáltico en el catalizador es responsable de la reducción de ácido fórmico así como del rendimiento acrecentado de formaldehído.

Ejemplo V

5 Con el fin de probar el superior rendimiento del catalizador mejorado en comparación con el catalizador conocido, un convertidor comercial para formaldehído fue cargado con catalizador de nueva aportación de óxido de hierro-
10 óxido de molibdeno producido y activado de acuerdo con las enseñanzas de la patente de los Estados Unidos número 2.812.309. Después, la unidad trabajó durante 301 días antes de ser parada. Luego, el mismo convertidor fue cargado con catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo III pero que contenía 0,020 por cien de cobalto. La unidad fue hecha trabajar durante 247 días antes de ser parada. Seguidamente se muestran datos comparativos.

15

20

25

TABLA III

Duración del Experimento (dias)	Forma del cata lizador	Kg de CH ₂ O/kg de Cata-lizador	Δp (kg/cm ² mercurio) Comienzo y final	Energía de la unidad kw-hora/kg CH ₂ O	velocidad media kg H/kgCH ₂ O	Proporción molar de metanol	
						Comienzo	pico Media
301	Granular	13,306	0,3325 0,6125	0,0420	0,000346	6	10,3 9,0
247	Aglomerado esférico con 0,020% Co como recubrimiento	11,670	0,2975 0,5600	0,0380	0,000336	6	10,3 9,5
		11					

5

10

15

20

0.11.75

- 31

Velocidad de la Carga de la Cilindro CH ₂ O	velocidad media kg H/kgCH ₂ O	Proporción molar de metanol Comienzo	pico	Media	Rendimiento medio g CH ₂ O/ litro	Por ciento	Temperatura de activación (°C)	Tiempo hasta alcanzar el pico de producción (días)
0420	0,000346	6	10,3	9,0	1815,6	90,05	365	36
0380	0,000336	6	10,3	9,5	1848	91,66	430	10

TABLA III

Duración del Experimento (días)	Forma del catalizador	Kg de CH ₂ O/ kg de Catalizador	ΔP(kg/cm ² manométricos Comienzo y final	Promedio	Energía unidad /kg CH ₂
301	Granular	13,306	0,3325 0,6125	0,49	0,042
247	Aglomerado esférico con 0,020% Co como recubrimiento	11,670 11	0,2975 0,5600	0,371	0,038

5

10

15

20

25

10.11.75

II

6- edio	Energía de la unidad kw-hora/ /kg CH ₂ O	velocidad media kg H/kgCH ₂ O	Proporción molar de metanol			Rendimiento ma g CH ₂ O/ litro	Pe ci
			Comienzo	pico	Media		
9	0,0420	0,000346	6	10,3	9,0	1815,6	9
71	0,0380	0,000336	6	10,3	9,5	1848	9

media 20	Proporción molar de metanol			Rendimiento medio		Temperatura de activación (°C)	Tie alc de
	Comienzo	pico	Media	g CH ₂ O/ litro	Por ciento		
6	6	10,3	9,0	1815,6	90,05	365	
6	6	10,3	9,5	1848	91,66	430	

<u>dimiento medio</u> H ₂ O/ ro	Por ciento	Temperatura de activación (°C)	Tiempo hasta alcanzar el pico de producción (días)
15,6	90,05	365	36
48	91,66	430	10

Tal como se demuestra hasta ahora en la instalación experimental (Tabla II) el catalizador mejorado muestra menor aumento de presión 0,371 kg/cm² manométricos en comparación con 0,49 kg/cm² manométricos, un rendimiento mejorado de 91,66 por cien en comparación con 90,05 por cien y menor producción de ácido fórmico, 0,000336 en comparación con 0,000346 kg/kg de formaldehído. Adicionalmente, el consumo en kilowattios-hora/kg de catalizador fue solamente de 0,0380 para el catalizador mejorado en comparación con 0,042 para el catalizador normal. Además, el catalizador mejorado alcanzó el pico producción en sólo 10 días, mientras que se necesitaron 36 días para el catalizador normal.

Por lo tanto, basándose en estos resultados, se encuentra que el catalizador mejorado de óxido de hierro-óxido de molibdeno modificado con cobalto en forma de aglomerados esféricos de este invento constituye efectivamente catalizadores más eficaces para la producción de formaldehído y que se utiliza menos energía eléctrica, debido a la baja contrapresión, mostrando de este modo un costo de energía reducido por kg de formaldehído producido.

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las Reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1a.- Un método mejorado para producir un catalizador de oxidación para la producción de formaldehído a partir de metanol, que comprende: I. formar un precursor de catalizador de óxido de hierro-óxido de molibdeno haciendo reaccionar una sal de hierro soluble en agua que tiene un pH entre 1,5 y 2,1 con una sal de molibdato soluble en agua que tiene un pH entre 2,25 y 5 para formar un precipitado que tiene una proporción molar de MoO_3 a Fe_2O_3 de desde aproximadamente 3,3:1 hasta 11,2:1; y II. recuperar el precipitado; y III. deshidratar el precipitado hasta un contenido de humedad de desde aproximadamente 5 por cien a aproximadamente 30 por cien en peso; seguido por IV. desmenuzamiento del precipitado y deshidratación continuada hasta un contenido de humedad de desde aproximadamente 2 por cien hasta aproximadamente 25 por cien en peso; y V. activar el precipitado desmenuzado

antes de ponerlo en contacto con metanol colocando el precipitado en un convertidor para formaldehído o en un horno apropiado y haciendo pasar una suave corriente de aire a través del convertidor o de un horno mientras que la temperatura es aumentada de desde aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 495°C y es mantenida en este valor hasta que se eliminan sustancialmente todos los vestigios de humedad y de materia gasificable; caracterizado porque la mejora consiste en las siguientes operaciones: (A) antes de activar, el precipitado desmenuzado deshidratado es triturado a un tamaño de partículas que oscila entre aproximadamente 0,025 mm y aproximadamente 0,175 mm; y después (B) aglomerar las partículas finamente trituradas a la forma de aglomerados esféricos; mientras que (C) se aplica simultáneamente a los aglomerados esféricos, mientras que éstos están formándose, una mezcla de heptamolibdato de amonio y un compuesto que contiene cobalto seleccionado del grupo que consiste en cobalto metálico, óxido de cobalto, sales de cobalto y 6-molibdocobaltato (III) de amonio de manera que el precursor de catalizador aglomerado final contiene desde 0,001 por cien a aproximadamente 0,20 por cien de cobalto en peso, y desde 0,01 por cien a aproximadamente 2 por cien de molibdato de amonio en peso; y (D) deshidratar los aglomerados esféricos hasta un contenido de humedad de aproximadamente 2 por cien hasta aproximadamente 10 por cien en peso.

2a.- Un método mejorado según la reivindicación 1ª,
que comprende: I. formar un precursor de catalizador de óxido
de hierro-óxido de molibdeno haciendo reaccionar una solución
acuosa de cloruro férrico que tiene un pH que oscila entre
5 1,5 y 2,1 con una solución acuosa de molibdato de amonio que
tiene un pH que oscila entre 2,25 y 5 para formar un precipi-
tado que tiene una proporción molar de MoO_3 a Fe_2O_3 de desde
aproximadamente 3,3:1 hasta 11,2:1 y que tiene una densidad
relativa entre 2,1 y 4,3, y II. recuperar el precipitado; y
10 III deshidratar el precipitado hasta un contenido de humedad
de desde aproximadamente 2 por cien a aproximadamente 25 por
cien en peso; seguido por IV. desmenuzamiento del precipita-
do y deshidratación continuada hasta un contenido de humedad
de desde aproximadamente 2 por cien a aproximadamente 10 por
15 cien en peso; y V. activar el precipitado desmenuzado antes
de ponerlo en contacto con metanol colocando el precipitado
en un convertidor para formaldehído o en un horno apropiado
y haciendo pasar una suave corriente de aire a través del con-
vertidor o de un horno mientras que la temperatura es aumenta-
da de desde aproximadamente 340°C hasta 450°C y es mantenida
20 hasta que se eliminan sustancialmente todos los vestigios de
humedad y materia gasificable; caracterizado porque la mejo-
ra consiste en las siguientes operaciones: (A) antes de acti-
var, el precipitado desmenuzado deshidratado es triturado a
25 un tamaño de partículas que oscila entre aproximadamente 0,825

mm y aproximadamente 0,175 mm; y después (B) aglomerar las partículas finamente trituradas a la forma de aglomerados esféricos que tienen un tamaño de aproximadamente malla 4 x 8; mientras que (C) simultáneamente se aplica a los aglomerados esféricos, mientras que éstos se están formando, una mezcla de heptamolibdato de amonio y un compuesto que contiene cobalto seleccionado del grupo que consiste en cobalto metálico, óxido de cobalto, sales de cobalto, 5-molibdocobaltato (III) de amonio y 6-molibdocobaltato (III) de amonio, de manera que el catalizador aglomerado final contiene desde 0,013 por cien a aproximadamente 0,20 por cien en peso, y desde 0,01 por cien a aproximadamente 1,0 por cien de molibdato de amonio en peso; y (D) deshidratar los aglomerados esféricos hasta un contenido de humedad de aproximadamente 2 por cien a aproximadamente 10 por cien en peso.

3a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2a, en que el compuesto que contiene cobalto es seleccionado del grupo que consiste en 6-molibdocobaltato (III) de amonio y 5-molibdocobaltato (III) de amonio.

4a.- Un método mejorado para producir un catalizador de oxidación.

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

25

10.11.75

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

15 NOV. 1975

5

Alberto de Elzaburu
Por Favor

10

15

20

25

10.11.75

- 37 -