

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 752**

51 Int. Cl.:

B01J 23/28 (2006.01)

B01J 23/881 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01)

C07C 45/38 (2006.01)

C07C 47/04 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2005 E 05027486 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 1674155**

54 Título: **Catalizador para la oxidación de metanol a formaldehído**

30 Prioridad:

22.12.2004 IT MI20042456

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.01.2014

73 Titular/es:

CLARIANT PRODOTTI (ITALIA) SPA (100.0%)
Via Vittor Pisani 20
20124 Milano, IT

72 Inventor/es:

CONCA, ESTERINO;
RUBINI, CARLO y
MARCHI, MARCELLO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 436 752 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador para la oxidación de metanol a formaldehído.

5 La presente invención se refiere a un catalizador para la oxidación de metanol a formaldehído, al procedimiento para preparar el catalizador, y a su uso en procedimientos para preparar formaldehído.

10 Los catalizadores usados industrialmente en procedimientos para la oxidación de metanol a formaldehído (habitualmente denominados molibdatos de hierro, puesto que $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ es uno de los componentes activos principales) comprenden tanto $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ como trióxido de molibdeno (MoO_3), distribuidos uniformemente en la masa del catalizador. Tales catalizadores se describen en los documentos US 3.716.497 A1 y US 4.141.861 A1.

15 En los catalizadores recientes, la relación Fe/Mo es generalmente mayor que 1,5 y no mayor que 5; Sin embargo, está sujeta a cambios durante la oxidación debido a pérdidas de MoO_3 , que se produce principalmente en la entrada de los reactivos frescos en el lecho catalítico y en regiones de temperaturas de puntos calientes (temperatura máxima dentro del reactor).

20 La pérdida de MoO_3 determina la disminución en el comportamiento del catalizador. Esto requiere, después de un período más o menos largo de uso, la sustitución del catalizador, que es una operación larga y cara.

La pérdida de MoO_3 provoca, además de una reducción en el comportamiento del catalizador, el colapso del lecho catalítico y el incremento consiguiente en las pérdidas de carga.

25 Por lo tanto, se siente la necesidad de un catalizador capaz de proporcionar un comportamiento constante durante períodos de tiempo suficientemente largos.

30 Ahora se ha encontrado inesperadamente un catalizador como se define en la reivindicación 1 que satisface los requisitos citados anteriormente y comprende, además de las mezclas de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ (en lo sucesivo denominado "catalizador básico"), en las que la relación atómica de Mo/Fe es mayor que 1,5 y no supera 5, también un compuesto de cerio, molibdeno y oxígeno (en lo sucesivo molibdato de cerio) en una cantidad de 0,2-10% en peso expresada como cerio. Preferentemente, el catalizador básico tiene una composición $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2\text{MoO}_3$, y el molibdato de cerio está presente en cantidades de 0,2 a 5% en peso como cerio.

35 El molibdato de cerio se añade como molibdato de cerio en el que el cerio puede ser tri- y/o tetravalente. Durante la activación del catalizador y/o durante el uso, el molibdato de cerio de partida puede sufrir transformaciones.

40 Un difractograma de rayos X registrado en el catalizador acabado en condiciones de alta resolución (usando una relación de señal a ruido elevada, un tubo de cobre de 40 KV, 40 microamperios, con $\text{CuK}\alpha = 1,540\ 598\ \text{Å}$, intervalo de ángulo $2\ \theta$ de 5 a 125, etapa 0,01 y tiempo de recogida de 15 segundos/etapa) muestra, a concentraciones de cerio relativamente bajas (3000 ppm), líneas de difracción a las distancias de red $d = 8,44\ \text{Å}$, $d = 6,69\ \text{Å}$ y $d = 4,79\ \text{Å}$, que no aparecen en el difractograma del catalizador sin cerio, y, a mayores concentraciones de cerio (17000 ppm), líneas que aparecen a distancias de red más cortas y específicamente a distancias $d = 4,7\ \text{Å}$, $d = 4,29\ \text{Å}$, $d = 3,37\ \text{Å}$, $d = 3,04\ \text{Å}$, y $d = 2,75\ \text{Å}$, mientras que las líneas observadas a la concentración de 3000 ppm se desplazan hacia distancias de red mayores, es decir, $d = 8,53\ \text{Å}$, $d = 6,74\ \text{Å}$ y $d = 4,82\ \text{Å}$.

45 La adición de molibdato de cerio tiene el efecto de reducir significativamente la temperatura de punto caliente con respecto a un catalizador sin molibdato de cerio, incrementando así la estabilidad del lecho catalítico, y por lo tanto su vida. Los otros comportamientos del catalizador, tales como conversión de metanol y selectividad por formaldehído, permanecen prácticamente sin cambio.

50 El catalizador se prepara partiendo de una suspensión acuosa que contiene el catalizador base, obtenido según procedimientos conocidos tales como, por ejemplo, precipitación a partir de una disolución de sal férrica soluble (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y sales solubles similares), mezclada con una disolución de un molibdato soluble, tal como un molibdato de un metal alcalino y/o amonio (suspensión 1) y de una suspensión de molibdato de cerio (suspensión 2) obtenida haciendo reaccionar, aún en caliente, una mezcla acuosa de trióxido de molibdeno (MoO_3) y carbonato de cerio con un título de cerio de 42% en peso, con una relación molar Mo/Ce de 1,5 a 3, preferentemente 1,6-2,1, hasta que se detiene la generación de CO_2 .

60 Como alternativa, la suspensión 2 se puede obtener mezclando una suspensión de un molibdato de un metal alcalino y/o de amonio con una disolución de una sal de cerio trivalente soluble usando una relación Mo/Ce de 1,5 y lavando con agua la suspensión resultante hasta que desaparecen los iones indeseados NH_4^+ , Na^+ y similares).

65 El molibdato de cerio también se puede preparar y añadir en el catalizador base como molibdato de cerio tetravalente haciendo reaccionar una sal de cerio y molibdato en una disolución acuosa.

Las suspensiones 1 y 2 se mezclan entonces juntas y el producto final se seca mediante secado por pulverización

para obtener un polvo adecuado para formar peletes, generalmente en forma de cilindros con un taladro pasante, o cilindros con una sección transversal trilobulada, provistos de unos taladros pasantes en los lóbulos, que tienen ejes que son paralelos al eje del gránulo, o que tienen otras formas. Los gránulos tienen una altura de generalmente 2 a 7 mm.

5 Los gránulos se activan entonces mediante calcinación en una atmósfera oxidante (aire) a temperaturas de 450° a 600°C, preferentemente de 480° a 580°C.

La calcinación dura generalmente cuatro o más horas.

10 El catalizador final tiene una superficie específica (BET) de 1-7 m²/g, preferentemente 2-6 m²/g.

También es posible, pero no es uno de los procedimientos preferidos, mezclar uniformemente un polvo de molibdato de cerio tri- y/o tetravalente con un polvo o suspensión del catalizador base.

15 Se ha encontrado, y esto es un aspecto adicional de los catalizadores según la presente invención, que dichos catalizadores, particularmente aquellos que tienen una superficie específica de 3-6 m²/g, se pueden usar convenientemente para formar la capa del lecho catalítico en la que se alcanza la temperatura de punto caliente que está en contacto con los reactivos frescos. El uso de esta capa permite reducir significativamente la temperatura de punto caliente en el lecho catalítico.

La oxidación del metanol se lleva a cabo según procedimientos conocidos.

25 Las mezclas gaseosas comprenden metanol en concentraciones de 6 a 10% en volumen y oxígeno en concentraciones de 9 a 13% en volumen, siendo el resto gas inerte (por ejemplo nitrógeno).

El reactor de haz tubular, y el calor de reacción se elimina mediante un líquido refrigerante, que circula fuera de las tuberías.

30 La velocidad lineal de los gases está comprendida de 1 a 2 Nm/s; la temperatura del baño es de 250 a 320°C.

Preferentemente, la mezcla gaseosa se suministra al reactor a una temperatura comprendida entre 120 y 160°C.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar pero no limitar el alcance de la invención.

35 **Ejemplos**

Una planta piloto usada para ensayos catalíticos de oxidación de metanol a formaldehído está constituida por un reactor tubular sumergido en un baño de sal fundida. El reactor tiene una longitud de 1950 mm y tiene un diámetro interior de 20,4 mm. El catalizador se coloca en la parte central del reactor para asegurar la máxima isotermita.

40 Los gases del suministro se introducen desde la parte superior del reactor. El aire y el nitrógeno se dosifican mediante flujo de masas, y el metanol se dosifica por medio de una bomba de flujo constante y se envía primero a un evaporador.

45 La corriente que sale del reactor y los gases después de la columna de purga se analizan mediante cromatografía de gases.

50 **Ejemplo 1**

Preparación de molibdato de cerio

Reactivos

55 418,6 g de carbonato de cerio (Ce = 42%)
271,0 g de trióxido de molibdeno

60 En un reactor con una capacidad de aproximadamente 10 litros, provisto con una agitación mecánica eficiente, con un sistema de control y medida de la temperatura, con una entrada de gas y con un tubo de salida, se cargan el agua desmineralizada necesaria (aproximadamente 4 litros) y el trióxido de molibdeno. El calentamiento se lleva a cabo con agitación hasta la temperatura de 70°C; se añade carbonato de cerio durante aproximadamente 60 minutos, y la agitación y el calentamiento se continúan durante aproximadamente 5 horas. Se forma un precipitado amarillo denso y voluminoso. La cantidad del molibdato de cerio obtenido es suficiente para preparar aproximadamente 58,6 kg de catalizador, que contiene aproximadamente 0,3% de cerio.

65

Ejemplo 2

Preparación de molibdato de cerio

5 Reactivos

2,5 kg de carbonato de cerio (Ce = 42%).
1,62 kg de trióxido de molibdeno

10 En un reactor con una capacidad de aproximadamente 20 litros, equipado con una agitación mecánica eficiente, con un sistema de control y medida de la temperatura, con una entrada de gas y con un tubo de salida, se cargó el agua desmineralizada necesaria (aproximadamente 12 litros) junto con el trióxido de molibdeno. El calentamiento se llevó a cabo con agitación hasta la temperatura de 70°C; se añadió carbonato de cerio durante aproximadamente 60 minutos, y la agitación y el calentamiento se continuaron durante aproximadamente 5 horas. Se formó un precipitado
15 amarillo denso y voluminoso. La cantidad resultante de molibdato de cerio es suficiente para preparar aproximadamente 61 kg de catalizador, que contiene aproximadamente 1,7% de cerio.

Ejemplo comparativo 1

20 Preparación de un catalizador que no contiene cerio

Reactivos:

23,8 kg de trióxido de molibdeno
25 40,0 kg de molibdato de sodio dihidratado
35,2 kg de cloruro férrico hexahidratado

En un recipiente con una capacidad de aproximadamente 2,5 m³, equipado con un agitador mecánico, con un sistema de medida y control de la temperatura, se cargó aproximadamente 1 m³ de agua desmineralizada, el trióxido de molibdeno y el molibdato de sodio. El calentamiento se llevó a cabo hasta 60°C hasta que los sólidos se disolvieron completamente.

La disolución de cloruro férrico, preparada separadamente (aproximadamente 0,5 m³), se añadió durante 90 minutos, manteniendo constante la temperatura de la reacción a 60°C.

Una vez que se terminó la adición del cloruro férrico, la agitación se continuó durante 10 minutos, la masa se llevó hasta el volumen de 2 m³ con agua desmineralizada, la agitación se detuvo, y se permitió el enfriamiento hasta que se alcanzó la temperatura ambiente.

40 Tras decantar el sólido precipitado, se hizo que el líquido claro del sobrenadante se derramase y después el sólido se filtró en un filtro de tela, y se lavó con agua desmineralizada para eliminar los cloruros que están presentes. La torta de filtración resultante se vertió en un tanque apropiado y se convirtió en una suspensión mediante agitación mecánica.

45 La suspensión se suministró entonces a una secadora por pulverización, para convertirla en un polvo seco. El polvo resultante se convirtió, tras la lubricación, en peletes que tienen la forma de un cilindro perforado. La calcinación de los peletes a 500°C durante 4 horas condujo a la formación del catalizador usado en la oxidación de metanol a formaldehído.

Ejemplo 3

Preparación de un catalizador que contiene cerio

Reactivos

23,8 kg de trióxido de molibdeno
55 40,0 kg de molibdato de sodio dihidratado
35,2 kg de cloruro férrico hexahidratado

60 En un recipiente con una capacidad de aproximadamente 2,5 m³, equipado con un agitador mecánico, y con un sistema de medida y control de la temperatura, se cargó aproximadamente 1,0 m³ de agua desmineralizada, el trióxido de molibdeno y el molibdato de sodio. El calentamiento se llevó a cabo hasta la temperatura de 60°C, hasta que los sólidos se disolvieron completamente.

65 La disolución de cloruro férrico preparada separadamente (aproximadamente 0,5 m³) se añadió durante un periodo de 90 minutos, manteniendo constante la temperatura de la reacción a 60°C.

Una vez que se terminó la adición del cloruro férrico, la agitación se continuó durante 10 minutos, la masa se llevó hasta el volumen de 2 m³ con agua desmineralizada, la agitación se detuvo, y se permitió el enfriamiento hasta que se alcanzó la temperatura ambiente.

Tras la decantación del sólido precipitado, el líquido sobrenadante se derramó, y después la fracción del sólido se filtró en un filtro de tela y se lavó con agua desmineralizada para eliminar los cloruros que están presentes. La torta de filtración resultante se vertió en un tanque apropiado y se convirtió en una suspensión mediante agitación mecánica. La suspensión resultante se añadió con la suspensión de molibdato de cerio preparada según el Ejemplo 1. Tras la agitación vigorosa durante al menos 30 minutos, la suspensión resultante se suministró a una secadora por pulverización, para obtener un polvo seco. El polvo resultante se convirtió, tras la lubricación, en peletes cilíndricos que tienen una sección transversal trilobulada y están provistos de taladros pasantes en los lóbulos. La calcinación de los peletes a 500°C durante cuatro horas condujo a la formación del catalizador que contiene 0,3% en peso de cerio (a partir del análisis químico), en forma de molibdato de cerio.

Ejemplo 4

Preparación de un catalizador que contiene cerio

Reactivos:

23,8 kg de trióxido de molibdeno
40,0 kg de molibdato de sodio dihidratado
35,2 kg de cloruro férrico hexahidratado

En un recipiente con una capacidad de aproximadamente 2 m³, equipado con un agitador mecánico, y con un sistema de medida y control de la temperatura, se cargó aproximadamente 1 m³ de agua desmineralizada, el trióxido de molibdeno y el molibdato de sodio. El calentamiento se llevó a cabo hasta la temperatura de 60°C, hasta que se logró la disolución total de los sólidos con la formación consiguiente de dimolibdato de sodio.

La disolución de cloruro férrico preparada separadamente (aproximadamente 0,5 m³) se añadió durante un periodo de 90 minutos, manteniendo constante la temperatura de la reacción a 60°C.

Una vez que se terminó la adición del cloruro férrico, la agitación se continuó durante 10 minutos, la masa se llevó hasta el volumen de 2 m³ con agua desmineralizada, la agitación se detuvo, y se permitió el enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Tras la decantación del sólido precipitado, el líquido sobrenadante claro se derramó, y después el sólido se filtró en un filtro de tela y se lavó con agua desmineralizada para eliminar los cloruros que están presentes. La torta de filtración resultante se vertió en un tanque apropiado y se convirtió en una suspensión mediante agitación mecánica.

La suspensión resultante se añadió con la suspensión de molibdato de cerio preparada según el Ejemplo 2.

Los dos productos se mezclaron uniformemente mediante agitación vigorosa durante al menos 30 minutos, y después se suministró a una secadora por pulverización, para obtener un polvo seco.

El polvo resultante se convirtió, tras la lubricación, en peletes trilobulados del tipo preparado en el Ejemplo 3.

La calcinación de los peletes a 500°C durante cuatro horas condujo a la formación del catalizador, que contiene aproximadamente 1,56% en peso de cerio (a partir del análisis químico), en forma de molibdato de cerio.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió la preparación del Ejemplo Comparativo 1, con la única diferencia de que, junto con el trióxido de molibdeno y el molibdato de sodio, se cargaron 418,6 kg de carbonato de cerio y la cantidad correspondiente (271 g) de trióxido de molibdeno.

El cerio presente en el polvo tras la calcinación es sólo 20% del cerio presente en el compuesto de cerio de partida.

Ejemplo 5

Ensayos catalíticos

Se usó un lecho catalítico que está constituido por dos capas: una capa superior de 400 mm de anillos cerámicos, y una capa inferior de 700 mm de catalizador.

ES 2 436 752 T3

El caudal de gas de entrada total es 1765 NI/hora. El contenido de O₂ de la muestra en la entrada es 9,5%.

Los resultados del ensayo usando el catalizador del Ejemplo Comparativo 1 se dan en la siguiente tabla:

Horas de operación	Baño °C	Metanol en la entrada %	Conversión de metanol %	Rendimiento de formaldehído %
25	260	6,11	97,40	91,14
55	265	6,10	98,39	91,79
82	265	7,53	98,46	91,48
135	265	9,00	98,95	90,25
155	260	6,12	96,24	89,36

5

El catalizador se degrada rápidamente cuando se trabaja a 9% de metanol, y por lo tanto el ensayo se interrumpió y se repitió a 6% de metanol, a fin de evaluar la degradación del catalizador.

Los resultados del ensayo usando el catalizador del Ejemplo 3 se dan en la siguiente tabla:

Horas de operación	Baño °C	Metanol en la entrada %	Conversión de metanol %	Rendimiento de formaldehído %
49	265	6,01	98,79	92,60
80	265	7,50	98,58	92,26
122	265	7,51	98,57	92,30
482	270	9,08	98,41	91,85
674	275	10,06	98,66	91,82
723	280	7,49	98,75	92,69

10

Los resultados del ensayo usando el catalizador del Ejemplo 4 se dan en la siguiente tabla:

Horas de operación	Baño °C	Metanol en la entrada %	Conversión de metanol %	Rendimiento de formaldehído %
120	270	6,05	98,41	93,02
150	270	7,54	98,62	93,33
486	270	9,06	98,43	92,99
492	275	9,04	98,93	93,25
683	275	10,07	98,79	92,53
846	280	7,53	98,11	91,68
876	290	7,55	99,16	92,35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador para la oxidación de metanol a formaldehído, que comprende una mezcla catalítica de fórmula $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$, en la que la relación atómica de Mo/Fe está comprendida entre 1,5 y 5, y un molibdato de cerio, en el que el cerio está en forma de cerio tri- y/o tetravalente en una cantidad comprendida entre 0,2 y 10% en peso expresada como cerio, y con un área superficial comprendida entre 1 y 7 m^2/g .
- 10 2. Catalizador según la reivindicación 1, que tiene un contenido de cerio de 3000 ppm o de 17000 ppm, y que muestra un difractograma de rayos X registrado en el catalizador acabado, usando un tubo de cobre de 40 KV, 40 microamperios, con $\text{CuK}\alpha = 1,540\ 598\ \text{Å}$, intervalo de ángulo 2 theta de 5 a 125, etapa 0,01 y tiempo de recogida de 15 segundos/etapa, que muestra, a concentraciones de cerio de 3000 ppm, unas líneas de difracción a unas distancias de red $d = 8,44\ \text{Å}$, $d = 6,69\ \text{Å}$ y $d = 4,79\ \text{Å}$, y a concentraciones de cerio de 17000 ppm, líneas que aparecen a distancias de red más cortas y específicamente a unas distancias $d = 4,7\ \text{Å}$, $d = 4,29\ \text{Å}$, $d = 3,37\ \text{Å}$, $d = 3,04\ \text{Å}$, y $d = 2,75\ \text{Å}$, mientras que las líneas observadas a concentraciones de 3000 ppm se desplazan hacia distancias de red mayores, es decir, $d = 8,53\ \text{Å}$, $d = 6,74\ \text{Å}$ y $d = 4,82\ \text{Å}$.
- 15 3. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el compuesto de molibdato de cerio está presente en una cantidad comprendida entre 0,2 y 5% en peso como cerio.
- 20 4. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla catalítica tiene una composición $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\ 2\text{MoO}_3$.
- 5 5. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el área superficial es de 2 a 6 m^2/g .
- 25 6. Catalizadores según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en forma de gránulos cilíndricos provistos de un taladro pasante, o de gránulos cilíndricos con una sección transversal trilobulada, provistos de un taladro pasante en los lóbulos y de los ejes de los orificios, que son paralelos al eje del gránulo.
- 30 7. Lecho catalítico multicapa, en el que la capa en contacto con la mezcla de los gases reactivos frescos está formada mediante un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con un área superficial de 3 a 6 m^2/g .
- 35 8. Procedimiento para preparar un catalizador que tiene las características según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas que consisten en a) mezclar una suspensión obtenida precipitando una mezcla $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$, en la que la relación atómica de Mo/Fe está comprendida entre 1,5 y 5, a partir de una disolución de una sal férrica soluble mezclada con una disolución de un molibdato de un metal alcalino o de amonio con una suspensión acuosa obtenida haciendo reaccionar, mientras está en caliente, trióxido de molibdeno y un carbonato de cerio trivalente en una relación atómica Mo/Ce de 1,5 a 2,1 hasta que se detiene la generación de CO_2 , b) diluir, decantar, filtrar y lavar el precipitado convertido después en una suspensión mediante agitación antes de mezclarla con la suspensión del producto de reacción de trióxido de molibdeno con carbonato de cerio, c) conformar la mezcla seca o una pasta de la misma en forma de gránulos, y d) calcinar los gránulos a una temperatura comprendida entre 450 y 600°C.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la calcinación se realiza a una temperatura comprendida entre 480 y 580°C.
- 45 10. Procedimiento para la oxidación de metanol a formaldehído, en el que se suministra una mezcla gaseosa de metanol a una concentración de 6 a 10% en volumen y de oxígeno a una concentración de 9 a 13% en volumen, siendo el resto gas inerte, a un reactor de haz tubular, en el que el catalizador dentro de las tuberías es un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, usando velocidades lineales de 1-2 Nm/s y temperatura del baño que circula fuera de las tuberías comprendida entre 250° y 320°C.
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la capa del catalizador que está en contacto con los gases reactivos frescos está en un lecho catalítico multicapa según la reivindicación 7.
- 55 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, en el que los gases reactivos se suministran al lecho catalítico a una temperatura comprendida entre 120 y 160°C.