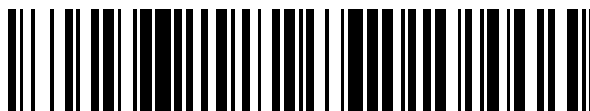


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 369**

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)
B01J 37/12 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2005 E 05027591 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 1674156**

54 Título: **Procedimiento para preparar un catalizador para la oxidación de metanol a formaldehído**

30 Prioridad:

23.12.2004 IT MI20042500

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

24.02.2014

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 2 444 369 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

Procedimiento para preparar un catalizador para la oxidación de metanol a formaldehído.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador para la oxidación de metanol a formaldehído.

Los catalizadores que se utilizan para la oxidación de metanol a formaldehído (comúnmente denominados "molibdato de hierro", ya que el $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ es uno de los principales componentes activos) comprenden una mezcla
10 de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ en la que la relación Mo/Fe está comprendida entre 1,5 y 5, y habitualmente se preparan según un procedimiento que comprende la precipitación de la mezcla catalítica anterior a partir de una solución acuosa de una sal férrica soluble, tal como FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y similares, mezclada con una solución de un molibdato alcalino o de amonio, la dilución posterior de la suspensión, la filtración y lavado del precipitado, su conversión en una suspensión mediante agitación, el secado de la misma y la posterior conformación del polvo seco o de una pasta del
15 mismo a fin de obtener gránulos con una forma geométrica específica, y la calcinación de dichos gránulos a una temperatura habitualmente comprendida entre 450 y 550°C.

La precipitación se lleva a cabo a partir de soluciones con valores de pH relativamente bajos (comprendidos entre 1 y 2 en el caso de la precipitación a partir de soluciones de cloruro férrico), en los que se da una solubilización significativa del molibdato de hierro.
20

La evacuación de las aguas madre y el agua de lavado, que contienen iones molibdato, así como iones amonio, férricos, nitrato y cloruro, constituye un problema debido al hecho de que estos iones son contaminantes y las disposiciones legales vigentes en muchos países prohíben su vertido o lo permiten a concentraciones mucho más
25 bajas que las que presentan las aguas madre y/o el agua de lavado.

En Li Jin-Lu, Ahang Yu-Xiang, Liu Chong-Wei, Zhu Qi-Ming, Catalysts Today, vol. 51, 1999, páginas 195-199, se describe un procedimiento para la preparación de catalizadores de molibdato de hierro por mezclado en húmedo de un compuesto férrico y un compuesto de molibdeno.
30

El documento GB-A-1 282 950 da a conocer un procedimiento para la fabricación de geles que contienen hierro y molibdeno por mezclado en seco de un compuesto férrico y un compuesto de molibdeno.

El documento GB-A-1 191 143 da a conocer un procedimiento para preparar catalizadores para la conversión catalítica de metanol en formaldehídos mediante la mezcla de un componente que contiene hierro seco con un componente que contiene molibdeno seco.
35

Ahora se ha descubierto inesperadamente un procedimiento para preparar un catalizador que comprende mezclas de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ en las que la relación Mo/Fe está comprendida entre 1,5 y 5, y que permite evitar el vertido de las aguas madre y/o el agua de lavado, y por consiguiente no presenta los problemas de los procesos según la técnica anterior.
40

Otra ventaja del procedimiento según la presente invención es que permite obtener catalizadores que no contienen aniones de sales férricas, tales como iones cloruro, que siempre están presentes, aunque sea en pequeñas cantidades, en los catalizadores preparados según los procedimientos de la técnica anterior. En los catalizadores preparados según el nuevo procedimiento, prácticamente no existen impurezas derivadas de iones de metales alcalinos, y si las hay, su cantidad es inferior a 40 ppm.
45

El procedimiento según la presente invención comprende la reacción de hierro en forma de polvo suspendido en agua con trióxido de molibdeno, seguida de un tratamiento oxidante con peróxido de hidrógeno u otro agente oxidante en una cantidad igual o mayor que la cantidad necesaria para oxidar el ion ferroso a ion férrico y para oxidar el molibdeno a su estado hexavalente. Alternativamente, el agente oxidante se puede dosificar durante la reacción entre el hierro y el óxido de molibdeno.
50

La relación atómica de Mo/Fe en la reacción está comprendida entre 1,5 y 5, preferentemente entre 2,5 y 3; el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 20°C y el punto de ebullición de la masa (100°C), preferentemente a 60-80°C. Una vez completada la reacción, la suspensión del precipitado se diluye y las aguas madre se separan y se reciclan; el precipitado se seca y el polvo o una pasta del mismo se somete a conformación a fin de obtener gránulos con una forma geométrica específica, en particular de gránulos cilíndricos provistos de un orificio pasante o gránulos con una sección transversal de tres lóbulos provistos, en dichos lóbulos, de orificios pasantes paralelos al eje del gránulo.
55
60

Los gránulos se activan mediante calcinación a una temperatura comprendida entre 450 y 600°C, preferentemente entre 480 y 580°C.
65

El hierro en forma de polvo se utiliza preferentemente en forma de partículas microesferoidales con un diámetro

medio comprendido entre 40 y 150 μm .

Generalmente, el contenido de carbono en el hierro es menor del 0,15% en peso. Elementos como por ejemplo el níquel, el cobre, el silicio y el manganeso pueden estar presentes en una cantidad preferentemente inferior al 1%. Habitualmente, el manganeso siempre está presente y, por consiguiente, puede constituir un marcador del nuevo procedimiento. El peróxido de hidrógeno, u oxidantes equivalentes como el oxígeno, peróxidos orgánicos o hidroperóxidos, se utilizan preferentemente en exceso con respecto a la cantidad necesaria para la oxidación del ion ferroso a ion férrico y para oxidar el molibdeno a su estado hexavalente.

Gracias a la ausencia de impurezas derivadas de los reactivos que se utilizan en los procesos de preparación según la técnica anterior, el catalizador resultante tiene un rendimiento significativamente constante durante períodos prolongados.

El rendimiento del catalizador se puede mejorar adicionalmente mediante la adición de molibdato de cerio, con el cerio trivalente o tetravalente, en una cantidad comprendida entre el 0,05 y el 10% en peso como cerio, preferentemente entre el 0,1 y el 5%. De hecho, el molibdato de cerio tiene el efecto de reducir significativamente la temperatura de punto caliente en el lecho catalítico, con lo que aumenta la estabilidad del mismo y, por consiguiente, su vida.

La adición de molibdato de cerio se lleva a cabo mediante la mezcla, tras la decantación de las aguas madre, de un precipitado obtenido de acuerdo con el procedimiento según la presente invención, y un precipitado de molibdato de cerio obtenido a partir de una solución de una sal de cerio trivalente y/o tetravalente soluble, tal como carbonato de cerio, mezclada con una solución de un molibdato de metales alcalinos y/o amonio (seguido de un lavado para eliminar los iones extraños); o a partir de carbonato de cerio y trióxido de molibdeno en suspensión acuosa, que se calienta hasta que se detiene la generación de CO_2 ; o con un método similar al anterior, mediante la adición de trióxido de molibdeno y carbonato de cerio directamente a la mezcla durante la reacción entre el hierro y el óxido de molibdeno.

El espectro de difracción de rayos X (XDR) registrado en condiciones de alta resolución de un catalizador que contiene molibdato de cerio muestra líneas que, para una concentración de cerio relativamente baja (3000 ppm), aparecen a distancias reticulares $d = 8,44 \text{ \AA}$; $d = 6,69 \text{ \AA}$ y $d = 4,79 \text{ \AA}$, mientras que para concentraciones más altas (17000 ppm) se observan líneas que aparecen a distancias $d = 8,53 \text{ \AA}$; $d = 6,74 \text{ \AA}$; $d = 4,82 \text{ \AA}$ y líneas a distancias $d = 4,29 \text{ \AA}$; $d = 3,37 \text{ \AA}$ y $d = 2,75 \text{ \AA}$.

El análisis de XRD de alta resolución se lleva a cabo con un difractómetro de polvo automatizado Panalytical X'Pert theta/2 theta con geometría de Bragg-Brentano, utilizando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ X con $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ y una potencia de 1,6 kW. El intervalo angular que se utiliza está comprendido entre 5° y 125° 2 theta con pasos de $0,01^\circ$ y un tiempo de adquisición de 15 segundos por paso. La descripción extendida del goniómetro proporciona dos ranuras Soller de $0,04 \text{ rad}$, 1° de divergencia y ranuras antidispersión, y una ranura de recepción de $0,4 \text{ mm}$. El haz difractado se recoge mediante un monocromador secundario de grafito.

Tanto el catalizador que contiene molibdato de cerio como el catalizador que no contiene molibdato libre tienen una superficie comprendida entre 1 y $7 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente entre 2 y $6 \text{ m}^2/\text{g}$.

La oxidación de metanol se lleva a cabo según métodos conocidos.

Las mezclas de gases contienen metanol en una concentración comprendida entre el 6 y el 10% en volumen, y oxígeno en una concentración comprendida entre el 9 y el 13% en volumen, siendo el resto gas inerte, tal como nitrógeno. El reactor es de tipo de haz de tubos y el calor de reacción se elimina mediante un líquido refrigerante que circula por el exterior de los tubos.

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

Preferentemente, la mezcla de gases se introduce en el reactor a una temperatura comprendida entre 120 y 160°C .

Los ejemplos siguientes se facilitan para ilustrar, aunque no limitar, la presente invención.

Ejemplos

La planta piloto para las pruebas catalíticas de la oxidación de metanol a formaldehído está constituida por un reactor tubular sumergido en un baño de sal fundida. El reactor tiene 1950 mm de longitud y un diámetro interior de 20,4 mm. El catalizador se encuentra en la parte central del reactor con el fin de asegurar la máxima isotermita. El baño de sal fundida se calienta mediante calentadores eléctricos de inmersión y la temperatura se controla mediante un regulador.

Los gases se introducen por la zona superior del reactor.

El aire y el nitrógeno se dosifican por flujo de masa y el metanol se dosifica mediante una bomba de caudal constante y se lleva primero a un evaporador.

- 5 El flujo a la salida del reactor y los gases después de la columna de purga se analizan por cromatografía de gases.

Ejemplo 1

10 Se cargan 11 litros de agua en un reactor con un volumen de 20 litros provisto de un agitador y un sistema de control de la temperatura. El líquido se agita y a continuación se cargan en dicho reactor 128 g de hierro metálico en forma de polvo y 825 g de MoO₃. La masa se calienta a 75°C y se mantiene en estas condiciones durante 20 horas. Al final se forma una suspensión de color azul oscuro. Dicha suspensión se enfría a 65°C y se trata con peróxido de hidrógeno al 35% (aproximadamente 1,4 litros) mediante una bomba peristáltica y hasta que adquiere un color amarillo. La oxidación tiene una duración aproximada de 3 horas.

15 El precipitado se filtra, se seca, se granula (tras la lubricación) en forma de cilindro perforado, y se activa al aire a 500°C durante 4 horas.

Ejemplo 2

20 Se repite la preparación del ejemplo 1, añadiendo a la masa de reactivo 7,1 g de carbonato de cerio (42% de Ce) y 4,6 g de MoO₃; las condiciones de ensayo son las mismas que en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

25 Condiciones de las pruebas catalíticas

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

30 El caudal total de los gases de entrada es de 1,5 Nm/s (1765 NI/hora).

El contenido de O₂ de la mezcla a la entrada es aproximadamente del 9,5%.

35 La tabla 1 presenta los resultados obtenidos utilizando el catalizador del ejemplo 1; la tabla 2 presenta los resultados obtenidos utilizando el catalizador del ejemplo 2.

Tabla 1:

Temperatura del baño, °C	Metanol a la entrada, %	Conversión de metanol, %	Rendimiento de formaldehído, %
250	6,03	94,74	87,79
255	6,01	96,75	89,92
260	6,03	98,06	91,43
265	6,03	98,67	91,85

40

Tabla 2:

Temperatura del baño, °C	Metanol a la entrada, %	Conversión de metanol, %	Rendimiento de formaldehído, %
250	6,02	94,35	87,69
255	6,03	96,49	90,10
260	6,01	97,73	91,34
265	6,04	98,62	92,12

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar un catalizador para la oxidación de metanol a formaldehído, que comprende hacer reaccionar polvo de hierro y trióxido de molibdeno en una relación atómica de Mo/Fe comprendida entre 1,5 y 5 en una suspensión acuosa y a temperaturas comprendidas entre 20 y 100°C, y posterior o simultáneamente, oxidar la mezcla acuosa con un agente oxidante en una cantidad igual o mayor que la cantidad necesaria para la oxidación del ion ferroso a ion férrico y para oxidar el molibdeno al estado de valencia 6, teniendo lugar dicha oxidación en la suspensión acuosa.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno y la oxidación a ion férrico es llevada a cabo tras la reacción entre el hierro y el trióxido de molibdeno.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que la reacción entre el hierro y el trióxido de molibdeno es llevada a cabo a temperaturas comprendidas entre 60 y 80°C.
- 20 4. Procedimiento según cada una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las aguas madre de la reacción son separadas y recicladas, el precipitado es secado y el polvo o una pasta del mismo es sometido a una conformación para obtener unos gránulos con una forma geométrica específica y los gránulos son calcinados a temperaturas comprendidas entre 450 y 600°C.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los gránulos son calcinados a temperaturas comprendidas entre 480 y 580°C.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el molibdato de cerio es añadido al catalizador en cantidades comprendidas entre el 0,05 y el 10% en peso como cerio.