(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 787 550**

(51) Int. CI.:

B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2009 PCT/EP2009/006170**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010 WO10022923**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009 E 09778113 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 2321044**

(54) Título: **Catalizador de partículas de plata recubiertas para la preparación de formaldehído**

(30) Prioridad:

01.09.2008 DE 102008045148

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2020

(73) Titular/es:

ALLGEMEINE GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT AG (100.0%)
Kanzlerstrasse 17
75175 Pforzheim, DE

(72) Inventor/es:

BRENK, MARCO

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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 de partículas de plata recubiertas para la preparación de formaldehído

Descripción

La presente invención se refiere a un proceso para producir catalizadores de plata recubiertos. La invención aborda, además, los propios catalizadores de plata y el uso ventajoso de los mismos en la síntesis de formaldehído.

El formaldehído (FA) es una de las sustancias químicas de consumo más importantes; la producción en la UE en 2002 fue de más de 3 millones de toneladas; es probable que en todo el mundo se produjera el doble (5,3 millones de toneladas (1989)) [K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994]. El FA es necesario especialmente para la producción de diversas resinas (fenol, melamina, etc.) y polímeros. La síntesis tiene lugar casi exclusivamente a partir de metanol [K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 1994; M. Qian, M.A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211], aunque también se ha estudiado la síntesis directa de metano [H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.-U. Wolf, B. Lücke, J. Catal., 191 (2000) 384]. La síntesis de metanol se efectúa ya sea por deshidrogenación o por oxidación parcial. Aunque la deshidrogenación (Ec. 1) tiene lugar endotérmicamente (+84 kJ/mol), la oxidación parcial (Ec. 2) es muy exotérmica (-159 kJ/mol).

$$CH_3OH \rightleftarrows HCHO + H_2 \qquad \text{Ec. 1}$$

$$CH_3OH + 0{,}5\ O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \qquad \text{Ec. 2}$$

La oxidación parcial se realiza en dos procesos diferentes con diferentes catalizadores. Las principales características distintivas son, en primer lugar, los diferentes catalizadores pero, en segundo lugar, la observación de los límites de explosión del MeOH en el aire.

En el proceso de deficiencia de aire o de contacto con plata (BASF, Borden, Bayer, Degussa, ICI, Celanese, DuPont, Mitsubishi, Mitsui, tamaños de plantas: 80-135 kt/a de FA), se emplean contenidos de MeOH de > 37,5 % en volumen. En el proceso con exceso de aire, del molibdato o proceso FORMOX (Lummus, Montecatini, Hiag/Lurgi, Perstorp/Reichsdorf, tamaños de plantas: 20-30 kt/a de FA), el proceso se lleva a cabo con un contenido de MeOH de < 7 % en volumen. Aproximadamente, el 80 % de todas las plantas funcionan con el proceso de deficiencia de aire o de contacto con plata; aprox. el 55 % de la producción de FA en Europa occidental es mediante el proceso de contacto con plata [M. Qian, M.A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211; Catálisis de A a Z, VCH Wiley, 2000, pág. 224].

La oxidación parcial por el proceso de deficiencia de aire se realiza principalmente en dos variantes: (i) proceso de balasto de MeOH (p. ej., Degussa, ICI) y (ii) el proceso de balasto de agua (BASF). Aunque se logra una conversión incompleta en el primer proceso, en el que sólo se utilizan MeOH y aire, puede lograrse una conversión casi completa en el segundo proceso con dosificación adicional de vapor. Es habitual trabajar con una mezcla de $MeOH/H_2O$ de 60/40.

Sin embargo, todos los procesos disponibles actualmente se ven afectados por el hecho de que el catalizador de plata se apelmaza relativamente rápido a las temperaturas de reacción y resulta más difícil aún introducir los gases de modo que fluyan a través del lecho del catalizador. Cuando el gasto económico en este punto se torna demasiado alto, es necesario parar la planta de formaldehído y reemplazar el catalizador, lo que conduce a paros costosos de producción. La alta capacidad calorífica del agua proporciona una distribución homogénea del calor en el proceso de balasto de agua y protege el catalizador frente a una "aglutinación" excesivamente rápida. Además, el vapor ayuda a evitar o minimizar la formación de coque. Por estas razones, la vida útil del catalizador de plata en el proceso de balasto de agua es significativamente mayor que en el proceso de balasto de metanol, aunque sería deseable un aumento adicional en la vida útil (WO 0130492)

Se conoce, en principio, la producción de aleaciones de plata-platino que tienen un recubrimiento de gel de sílice porosa (Ultra-thin porous silica coated silver-platinum alloy nano-particle as a new catalyst precursor, Kai Man K. Yu, David Thompsett, Shik Chi Tsang, Chem. Commun., 2003, (13), 1522-1523). Sin embargo, estas nanopartículas no son adecuadas para la síntesis de formaldehído, ya que tienen una densidad aparente demasiado alta y, por lo tanto, sería muy difícil hacer que los gases fluyan a través de ellas cuando se usan en el lecho del catalizador.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención especificar un proceso para producir cristales de plata y especificar los propios cristales de plata, que tengan una vida útil mejorada en comparación con los cristales de la técnica anterior en la síntesis de formaldehído mediante el proceso de balasto de agua. Al mismo tiempo, otros parámetros, tales como el rendimiento espacio-temporal, la velocidad de intercambio de catalizador y su actividad no deberían verse afectadas negativamente.

El objetivo se logra según las reivindicaciones.

Procediendo, en un proceso para producir cristales de plata con un recubrimiento poroso fino de material oxigenado de los elementos seleccionados del grupo que consiste en aluminio, silicio, circonio, titanio y mezclas de los mismos, de tal manera que

a) los cristales de plata se ponen en contacto con una solución de sol-gel de los elementos en cuestión y
b) se recogen los cristales de plata resultantes,
c) se retira de ellos el disolvente orgánico y
d) a continuación, se tratan térmicamente a una temperatura entre 50 °C y el punto de fusión de la plata, se logra la solución al problema indicado de manera simple, pero no por ello menos ventajosa. A pesar del recubrimiento, los catalizadores de plata resultantes son igualmente activos así como selectivos y producen rendimientos espacio-temporales tan buenos como los de los catalizadores de plata originalmente utilizados sin recubrimiento correspondiente. Al mismo tiempo, el recubrimiento, sin embargo, ayuda a contrarrestar la aglutinación de los cristales de plata, lo que da lugar a una mayor vida útil de los catalizadores y, por ello, a una gran reducción de costes debido a la ausencia de intercambio de catalizador. Además, es completamente sorprendente que el propio intercambio de catalizador se pueda controlar más fácilmente, ya que el material a intercambiar no está apelmazado, sino que puede retirarse fácilmente del reactor en comparación con el material convencional.

En el presente proceso, en la etapa a) los cristales de plata se ponen en contacto con una solución de sol-gel de los elementos en cuestión. Esto se realiza, preferiblemente, humedeciendo simplemente los cristales con la solución apropiada. De forma ventajosa, la etapa a) se lleva a cabo en un disolvente que comprende un disolvente orgánico. Los cristales también pueden introducirse, preferiblemente, en un recipiente/reactor que contiene la solución de sol-gel, opcionalmente mientras se agita. La adición también puede invertirse. De forma ventajosa, la solución de sol-gel es una solución en la que los alcóxidos de los elementos en cuestión están disueltos en una matriz orgánica. Los alcóxidos pueden, debido a la hidrólisis, estar ya parcialmente reticulados y pueden por lo tanto estar presentes en forma disuelta coloidalmente. Para estabilizar la solución, se pueden añadir aditivos específicos.

Como se ha indicado, la solución de sol-gel se usa, preferiblemente, en forma de un medio orgánico. El experto en la técnica es consciente de cuáles son las soluciones preferibles en este caso. Sin embargo, se da especial preferencia a una realización en la cual los disolventes utilizados son alcoholes. Pueden ser disolventes muy preferidos los seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol y los isómeros de unión de estos y mezclas de estos. Es posible añadir otros disolventes orgánicos a la solución de sol-gel, por ejemplo éteres.

Una realización excepcionalmente preferida es aquella en la que la solución de sol-gel seleccionada es un alcóxido del elemento en cuestión en el alcohol correspondiente como disolvente orgánico. Por lo tanto, los compuestos de tipo alcóxido muy especialmente preferidos del elemento en cuestión son los seleccionados del grupo de los metóxidos, etóxidos, propóxidos, isopropóxidos, n-butóxidos, sec-butóxidos, isobutóxidos, terc-butóxidos, n-propóxidos o los isómeros de unión de estos y mezclas de estos.

A continuación, se recogen los cristales de plata y, por lo tanto, se retira de ellos el exceso de solución de sol-gel. La recogida se puede realizar mediante simple filtración, decantación o medidas similares. Posteriormente, se retira el exceso de disolvente todavía adherido a los cristales de plata. Esto se puede hacer de manera simple retirando el disolvente de los cristales de plata resultantes mediante la evaporación del mismo en condiciones ambientales. Otras medidas son conocidas por los expertos en la técnica. En particular, el disolvente también se puede eliminar de forma acelerada mediante medidas adicionales, por ejemplo, aplicación de vacío, exposición a una corriente de gas (aire, nitrógeno) y similares.

En la etapa final opcional, los cristales de plata resultantes se tratan térmicamente a una temperatura entre 50 °C y el punto de fusión de la plata.

Esto se realiza preferiblemente a una temperatura entre 300 °C y 700 °C, con máxima preferencia a una temperatura de 400 °C a 600 °C. El tratamiento térmico se puede realizar con la aplicación de vacío o en presencia de una atmósfera oxigenada, de forma ventajosa aire.

Los cristales de plata así obtenidos se pueden usar para la producción de formaldehído en esta forma u, opcionalmente, después de aplicar medidas de proceso adicionales del modo arriba especificado.

En otra configuración de la presente invención, la invención se refiere, por lo tanto, a cristales de plata con un recubrimiento poroso fino de material oxigenado de los elementos seleccionados del grupo que consiste en aluminio, silicio, circonio, estaño, titanio y mezclas de estos, que se puede obtener mediante el proceso según la invención.

Los cristales de plata para la síntesis de formaldehído deben tener forma de partículas para poderlos utilizar con éxito como catalizadores. No pueden ser demasiado pequeños, ya que si no queda una cavidad demasiado pequeña entre los cristales individuales para hacer fluir los gases a través de ellos. Como consecuencia, el lecho del catalizador quedaría obstruido. Por otra parte, los tamaños de partículas de los cristales no deberían volverse demasiado grandes, ya que esto se traduce en una relación desfavorable entre el material de catalizador caro y la superficie específica. Se ha descubierto que es ventajoso que la distribución de tamaño de partículas promedio sea de 0,15 a 2,5 mm, más preferiblemente de 0,5 a 2,0 mm y, con máxima preferencia, de 0,5 a 1,0 mm.

El recubrimiento de los cristales de plata sirve, como ya se ha indicado, para evitar que los cristales de plata se aglutinen en el lecho del catalizador en la síntesis de formaldehído. El recubrimiento debe tener un espesor adecuado para poder garantizar este efecto en suficiente medida. Por lo tanto, el recubrimiento debe tener en la medida de lo posible un espesor no inferior a 0,3 µm. Por otro lado, se puede asumir que no parece ventajoso desde el punto de vista de la adhesión y del desgaste que el espesor del revestimiento sea demasiado grande. Por lo tanto, el espesor del recubrimiento debe ser entre 0,3 µm - 10 µm. Un espesor preferido es de 1,0 - 5,0 µm, más preferiblemente de 2,0 - 4,0 µm y, con máxima preferencia, de aproximadamente 3,0 µm.

El recubrimiento consiste en un material oxigenado de los elementos contemplados. Según la invención, dicho material se interpreta como un compuesto inorgánico que comprende los elementos tratados, estando estos presentes unidos entre sí mediante átomos de oxígeno dentro de todo el material o al menos en partes predominantes. El material oxigenado comprende así preferiblemente diversos tipos de SiO_2, óxidos de aluminio (p. ej., α-Al_2O_3, β-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, boehmita, etc.), TiO_2, ZrO_2, una mezcla de óxidos u óxidos mixtos de estos compuestos, por ejemplo diferentes tipos de zeolitas, SAPO, perovskitas, espinelas y similares. El recubrimiento también puede estar presente en forma de una cerámica.

El catalizador de la invención debe tener, de forma ventajosa, una densidad aparente correspondiente a partículas. Esta debería ser entre > 1700 y < 3800 g/l, preferiblemente > 1700 y < 2400 g/l y, con máxima preferencia, entre > 1700 y < 2000 g/l.

La presente invención se refiere, además, al uso de cristales de plata recubiertos según la invención como catalizadores para la preparación de formaldehído.

Para esta aplicación, por ejemplo, la síntesis de formaldehído, los cristales de plata deben poseer una pureza de > 99,9 %, > preferiblemente, 99,99 %. Se ha descubierto que los elementos que pueden estar presentes en cantidades ultrapequeñas en los cristales de plata son los seleccionados del grupo que consiste en oro, bismuto, cobre, hierro, plomo, paladio y platino. Las cantidades de estos elementos son inferiores a 100 ppm, preferiblemente < 50 ppm y, muy preferiblemente, < 30 ppm.

El recubrimiento de los cristales de plata retarda al menos crucialmente la aglutinación de los cristales durante la síntesis de formaldehído. Los cristales, cuando se haya planeado un cambio del catalizador, también pueden retirarse del reactor de forma significativamente más fácil, dado que el apelmazamiento de los cristales es menos pronunciado. El recubrimiento transmite de forma efectiva un exoesqueleto a los cristales de plata, lo que prolonga significativamente la vida útil del lecho del catalizador en la síntesis de formaldehído y reduce por lo tanto la necesidad de cambiar frecuentemente el catalizador. Dado que el intercambio del catalizador y los paros en la producción que esto ocasiona repercuten en la mayoría de los costes de la producción de formaldehído, la presente invención ayuda a poder realizar la síntesis de formaldehído de significativamente menos costosa.

Las pruebas han demostrado que los rendimientos con los catalizadores novedosos, sorprendentemente, no son significativamente inferiores a los obtenidos con los catalizadores de plata originalmente utilizados (Fig. 1, Fig. 2).

Ejemplos:

Producción de los catalizadores

Los cristales de Ag se recubren con una capa cerámica de γ-Al_2O_3 mediante un sol de boehmita (AlOOH) coloidal o un sol de Al_2O_3 polimérico.

La característica distintiva de los soles coloidales son partículas ultrapequeñas en la región de 1 nm que se repelen estáticamente entre sí debido a cargas superficiales. Para la preparación del sol de boehmita coloidal se diluye tri-sec-butóxido de aluminio (ATSB) con 2-butanol y se añade gota a gota a agua acidificada con ácido nítrico. La hidrólisis que tiene lugar transcurre con exceso de agua. El 2-butanol que se forma se elimina posteriormente mediante destilación. La conversión a la boehmita con estabilización simultánea del sol se debe a una ebullición bajo reflujo a 120 °C. Se obtiene un sol claro brillante de un color azulado pálido.

Para los soles poliméricos, los alcóxidos metálicos sirven igualmente de material precursor. Por lo tanto, el sol de óxido de aluminio polimérico se prepara igualmente a partir de tri-sec-butóxido de aluminio (ATSB) diluido con isopropanol. A diferencia de la preparación de soles coloidales, solo se suministra una pequeña cantidad de agua, lo que da lugar a una hidrólisis parcial e impide la precipitación de los hidróxidos. Los alcóxidos parcialmente hidrolizados se condensan con eliminación de agua formando polímeros. La hidrólisis completa se evita añadiendo agentes formadores de complejos tales como acetilacetona. La agitación con exclusión de aire y adición de ácido nítrico estabiliza el sol. Se forma un sol claro.

Los soles obtenidos se utilizan para recubrir los cristales de Ag mediante inmersión o pulverización. A esto le sigue el secado de los cristales sobre un sustrato reticular a contenidos de humedad de > 50 % y a temperaturas entre 25 y 100 °C. Esto convierte el sol en un gel; las nanopartículas son reticuladas de forma tridimensional.

Aglutinando los cristales recubiertos en crisoles de cerámica a 500 °C con un período de retención de 3 horas, se forma un recubrimiento cerámico a partir de la capa de gel sobre los cristales de Ag.

Ensayos de actividad

Se usó un aparato como se muestra en la Figura 3 para realizar pruebas de actividad.

Se dosificaron N_2 y aire/O_2 con MFC (reguladores de caudal másico), que se habían calibrado previamente mediante un medidor de película de jabón. Para el control, las corrientes de gas también se midieron posteriormente después de pasar a través del reactor no calentado. El líquido se dosificó mediante una bomba de HPLC con un desgasificador corriente arriba. Las mezclas de H_2O/MeOH se establecieron mediante pesos iniciales. Para calcular el volumen de líquido a dosificar (ml/min), inicialmente se asumió el carácter aditivo de las densidades de los componentes para la densidad de las mezclas. Una vez terminada la prueba, la cantidad de líquido inyectado se controló con respecto al cambio en el peso del depósito de líquido. En consecuencia, se efectuó una corrección de la cantidad de MeOH dosificado para el cálculo de la conversión de MeOH (X-MeOH), pero también los porcentajes en volumen de todos los componentes introducidos y la GHSV (velocidad espacial horaria de gas).

El reactor utilizado fue un tubo de cerámica ALSINT 99.7; diámetro externo 15 mm, diámetro interno 10 mm, longitud 500 mm (de Haldenwanger Berlin (BTK - Buntenkötter Technische Keramik, Neuss)). La entrada y la salida del reactor se mantuvieron a aproximadamente 120 °C mediante enfriamiento con agua (bobinas de enfriamiento). La caja de termostato (120 °C) asegura que el formaldehído no se polimerice antes de introducir la corriente de producto en el condensador y en el recipiente recolector para las muestras de producto. El reactivo líquido se evaporó a 120 °C en un evaporador conectado corriente arriba del reactor. La temperatura del reactor se reguló a la temperatura deseada en el lecho del catalizador, que se midió en el medio del lecho del catalizador. Tuvo que reajustarse cuando se produjeron cambios en el caudal de alimentación y en la composición. Después de dejar el reactor y la caja térmica (thermobox), el gas del producto se enfrió hasta aprox. 5 °C en un condensador en espiral y se transfirió al punto de extracción de muestra que igualmente se había enfriado.

El lecho del catalizador estaba constituido en cada caso por 0,1 g de catalizador de Ag de fracción de partículas de 0,5-1 mm, mezclado con 3 g de 1-1,4 mm de corindón blanco de grado alto (en analogía con [M. Qian, M.A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal. A: General, 238 (2003) 211.]). El volumen del lecho fue de 2,3 ml (base del cálculo de GHSV). Para precalentar el suministro en el lado de entrada, se estratificó un lecho de corindón de grado alto adicional sobre el lecho del catalizador.

Se sometieron a ensayo tres muestras de catalizador: Cat. 1. “Plata pura” (Ag), Cat. 2: Ag modificado con óxido de aluminio basado en polímero (precursor de hidróxido de aluminio - de la invención) (Ag-P), Cat. 3: Ag modificado con óxido de aluminio basado en coloide (precursor de sol de aluminio - de la invención) (Ag-K).

Los análisis de cromatografía de gases se efectuaron con un CG Shimadzu GC 17A utilizando una columna capilar de AT-Q 30 m × 0,32 mm y un FID con metanizador corriente arriba. Concretamente, se emplearon las siguientes condiciones:

Volumen de inyección 0,9 µl, split 40, velocidad lineal 30,9 cm/s, programa de temperatura 6 min isoterma de 120 ° C, 10 K/min hasta 200 °C, tiempo de mantenimiento de 1 min, 5 inyecciones por cada muestra. La columna de GC capilar se utilizó a una temperatura inicial de 120 °C, para evitar la polimerización de formaldehído o formación de metilal con MeOH.

Las pruebas se llevaron a cabo a 500-600 °C y velocidades espaciales de 6000-20.000 h^{-1}; la relación de MeOH:agua fue de 0,67 o 1,2. Las conversiones de MeOH alcanzan aprox. 70 % a 600 °C; los rendimientos de FA son de 35-40 %. A cargas bajas o tiempos de permanencia elevados, se observó un alto índice de descomposición de FA; El CO fue el producto principal.

Los detalles de las pruebas pueden obtenerse a partir de las siguientes tablas:

Tabla 1

Procedimiento de prueba del inicio del catalizador y el posterior análisis del catalizador				
Procedimiento	**t/h**	**T/°C**	**GHSV/h-1 (25 °C)**	**H_2O:MeOH**
				Relación Molar
Calentamiento del reactor, N_2		5 K/min a 200		
Inicio de alimentación		5 K/min a 600	15.000	
Inicio del catalizador	0 - 65	600	15.000	0,67
Prueba I	0 - 3	600	15000	0,67
Cambio en el tiempo de residencia	3 - 4,5	600	6000	0,67

Prueba II	4,5 - 7,5	600	6000	0,67
Cambio en T	7,5 - 24	500	6000	0,67
Prueba III	24 - 27	500	6000	0,67
Cambio en el tiempo de residencia	27 - 28,5	500	15.000	0,67
Prueba IV	28,5 - 31,5	500	15.000	0,67
Cambio en T	31,5 - 48	550	15.000	0,67
Prueba V	48 - 51	550	15.000	0,67
Cambio en el tiempo de residencia	51 - 52,5	550	6000	0,67
Prueba VI	52,5 - 55,5	550	6000	0,67
Cambio en el tiempo de residencia	55,5 - 72	550	15.000	1,20
Aumento en el balasto de H_2O				
Prueba VII	72 - 75	550	15.000	1,20
Cambio en el tiempo de residencia	75 - 76,5	550	20.000	1,20
Prueba VIII	76,5 - 79,5	550	20000	1,20

Tabla 2 - Parámetros de ensayo

Prueba	**N2**	**H_2O**	**MeOH**	**O_2**	**GHSV/h-1 (25 °C)**	**Tiempo de residencia (823 K)**
I, IV, V	22,00 l/h	4,05 l/h 11,7 % en vol.	6,04 l/h 17,5 % en vol.	2,425 l/h 7,0 % en vol.	15.000	0,087 s
		H2O: MeOH = 0,67	8,57 g/h			
		Reactivo líquido I: 0,234 ml/min	0,268 mol/h			
		226,1 g H2O + 600 g MeOH				
II, III, VI	8,80 l/h	Reactivo líquido I: 0,094 ml/min	0,107 mol/h	0,968 l/h 7,0 % en vol.	6000	0,217 s
VII	18,83 l/h	7,25 l/h 21,0 % en vol.	0,268 mol/h	2,415 l/h 7,0 % en vol.	15.000	0,087 s
		H2O:MeOH = 1,2				
		Reactivo líquido II: 0,277 ml/min				
		405,0 g H2O + 600 g MeOH				
VIII	25,04 l/h	9,64 l/h 21,0 % en vol.	0,356 mol/h	3,218 l/h 7,0 % en vol.	20.000	0,065 s
		H2O:MeOH = 1,2				
		Reactivo líquido II: 0,368 ml/min				

Tabla 3 - Parámetros reales 1 (Cat. 1 = Ag (referencia), Cat. 2 (Ag-P), Cat. 3 (Ag-K))

	Prueba I. IV. V; Cat. 1. 2 3		**Prueba II III. VI; Cat. 1. 2**		**Cat. 3; Prueba II**	**Prueba III**	**Prueba VI**
	Objetivo	Real	Objetivo	Real	Real	Real	Real
N2	22,0 l/h	22,3 l/h	8,8 l/h	9,27 l/h			
O2	2,42 l/h	2,37 l/h	0,97 l/h	0,90 l/h			

	Prueba I. IV. V; Cat. 1. 2 3		**Prueba II III. VI; Cat. 1. 2**		**Cat. 3; Prueba II**	**Prueba III**	**Prueba VI**
	7,0 % en vol.	6,74 % en vol.	7,0 % en vol.	6,27 % en vol.			
Reactivo líquido	0,234 ml/min	0,243 ml/min	0,094 ml/min	0,100 ml/min			
MeOH	6,04 l/h 17,5 % en vol.	6,28 l/h 17,86 % en vol.	2,53 l/h 17,5 % en vol.	2,42 l/h 17,54 % en vol.			
	0,268 mol/h	0,279 mol/h	0,107 mol/h	0,113 mol/h	0,111 mol/h	0,112 mol/h	0,115 mol/h
H2O	4,05 l/h 11,7 % en vol.	4,21 l/h 11,97 % en vol.	1,62 l/h 11,7 % en vol.	1,72 l/h 11,93 % en vol.			
GHSV	15.000 h^{-1}	15.300 h^{-1}	6000 h^{-1}	6265 h^{-1}			
Tiempo de residencia	0,087 s	0,085 s	0,217 s	0,208 s			

Tabla 4 - Parámetros reales 2 (Cat. 1 = Ag (referencia), Cat. 2 (Ag-P), Cat. 3 (Ag-K))

	Prueba VII; Cat. 1. 2		**Cat. 3**	**Prueba VIII Cat. 1. 2**		**Cat. 3**
	Objetivo	Real	Real	Objetivo	Real	Real
N_2	18,83 l/h	19,10 l/h		25,04 l/h	23,70 L/h	
O_2	2,42 l/h 7,0 % en vol.	2,30 l/h 6,53 % en vol.		3,32 l/h 7,0 % en vol.	3,60 l/h 7,86 % en vol.	
Reactivo líquido	0,277 ml/min	0,288 ml/min		0,368 ml/min	0,386 ml/min	
MeOH	6,04 l/h 17,5 % en vol.	6,31 l/h 17,83 % en vol.		7,97 l/h 17,5 % en vol.	8,37 l/h 18,27 % en vol.	
	0,268 mol/h	0,280 mol/h	0,276 mol/h	0, 356 mol/h	0,374 mol/h	0,375 mol/h
H_2O	7,25 l/h 21,0 % en vol.	7,57 l/h 21,41 % en vol.		9,64 l/h 21,0 % en vol.	10,12 l/h 22,10 % en vol.	
GHSV	15.000 h-1	15.300 h-1		20.000 h-1	20.000 h-1	
Tiempo de residencia	0,087 s	0,085 s		0,065 s	0,065 s	

Para todas las condiciones de reacción empleadas, sorprendentemente, no se obtuvieron rendimientos y conversiones de metanol significativamente inferiores con los catalizadores de Ag cuya superficie estaba modificada con depósitos de óxido de aluminio (Ag-P y Ag-K).

Las Figs. 1 y 2 muestran las conversiones de MeOH y los rendimientos de FA en función de la temperatura de reacción y de la velocidad espacial.

Fig. 1: Conversión de MeOH y selectividad o rendimiento de FA frente a la temperatura de reacción

Fig. 2: Conversión de MeOH y selectividad o rendimiento de FA frente a la carga

X-MeOH: Conversión de MeOH [%]

S-FA: Selectividad de formaldehído [%]

Y-FA: Rendimiento de formaldehído [%]

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir cristales de plata de una fracción de partículas entre 0,5 - 1 mm con un recubrimiento poroso que tiene un espesor de 0,3 µm - 10 µm de material oxigenado de los elementos seleccionados del grupo que consiste en aluminio, silicio, circonio, titanio y mezclas de los mismos y con una densidad aparente entre > 1700 g/l y < 3800 g/l, **caracterizado por que**

a) los cristales de plata se ponen en contacto con una solución de sol-gel de dichos elementos en un disolvente que comprende un disolvente orgánico, y
b) se recogen los cristales de plata resultantes,
c) se retira de ellos el disolvente orgánico y
d) a continuación, se tratan térmicamente a una temperatura entre 50 °C y el punto de fusión de la plata.

2. Proceso según la reivindicación 1,
caracterizado por que
la solución de sol-gel seleccionada es un alcóxido de dicho elemento en el alcohol correspondiente como el disolvente orgánico.

3. Proceso según la reivindicación 2,
caracterizado por que
el compuesto alcóxido del elemento en cuestión seleccionado es uno seleccionado del grupo de los metóxidos, etóxidos, propóxidos, isopropóxidos, n-butóxidos, sec-butóxidos, isobutóxidos, terc-butóxidos, n-propóxidos o los isómeros estructurales de los mismos.

4. Proceso según la reivindicación 1,
caracterizado por que
se retira de los cristales de plata resultantes el disolvente permitiendo que el disolvente se evapore en condiciones ambientales.

5. Proceso según la reivindicación 1,
caracterizado por que
el tratamiento térmico se realiza a una temperatura entre 400 °C y 800 °C.

6. Cristales de plata obtenibles mediante uno de los procesos de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Cristales de plata según la reivindicación 6,
caracterizados por que
el material oxigenado se selecciona del grupo de SiO_2, diversos tipos de óxidos de aluminio, TiO_2, ZrO_2, una mezcla de óxidos u óxidos mixtos de estos compuestos, opcionalmente en forma de una cerámica.

8. Uso de los cristales de plata según una o más de las reivindicaciones 6 a 7 como catalizador para la preparación de formaldehído.

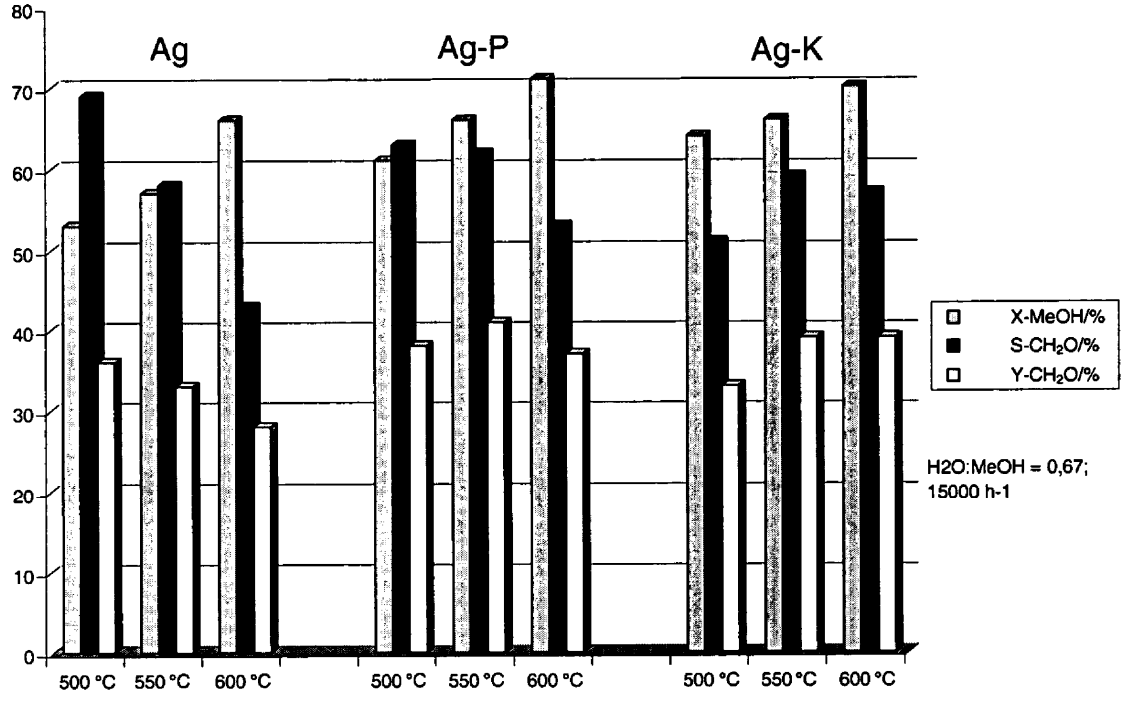
Ag
Ag-P
Ag-K
80
70
60
50
40
30
20
10
0
500 °C
550 °C
600 °C
X-MeOH/%
S-CH2O/%
Y-CH2O/%
H2O:MeOH = 0,67;
15000 h-1

Fig. 1

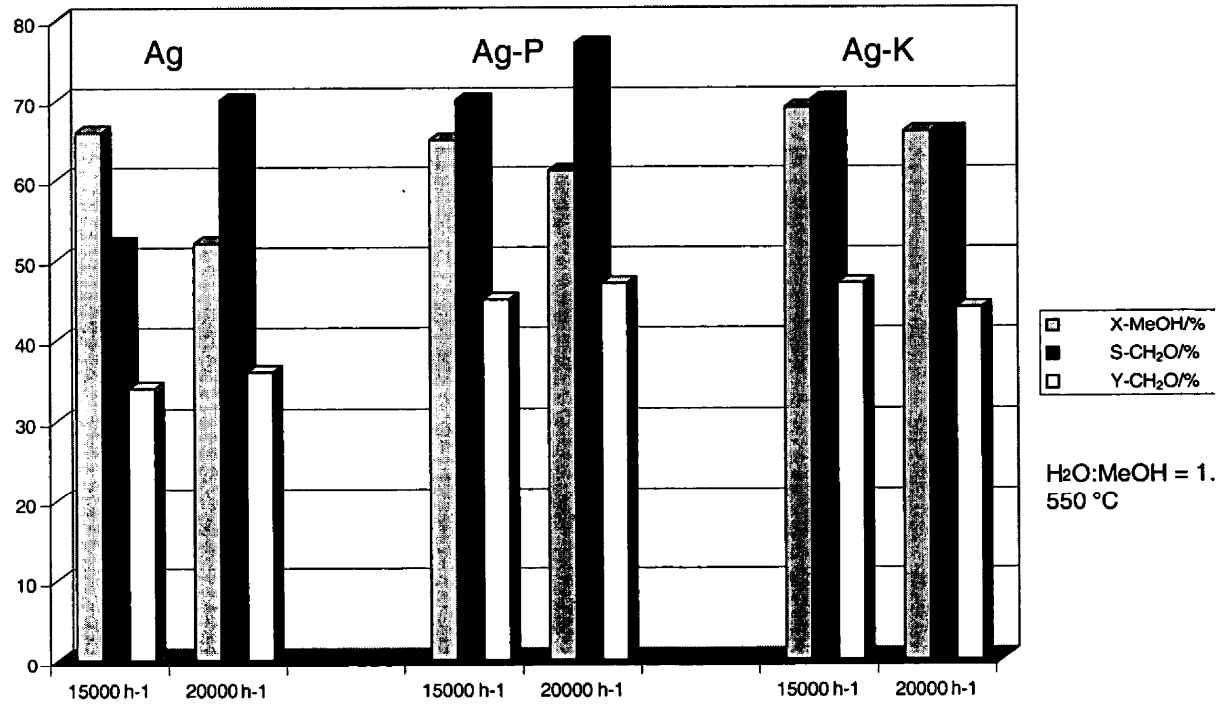
Ag
Ag-P
Ag-K
80
70
60
50
40
30
20
10
0
15000 h-1
20000 h-1
X-MeOH/%
S-CH2O/%
Y-CH2O/%
H2O:MeOH = 1.
550 °C

Fig. 2

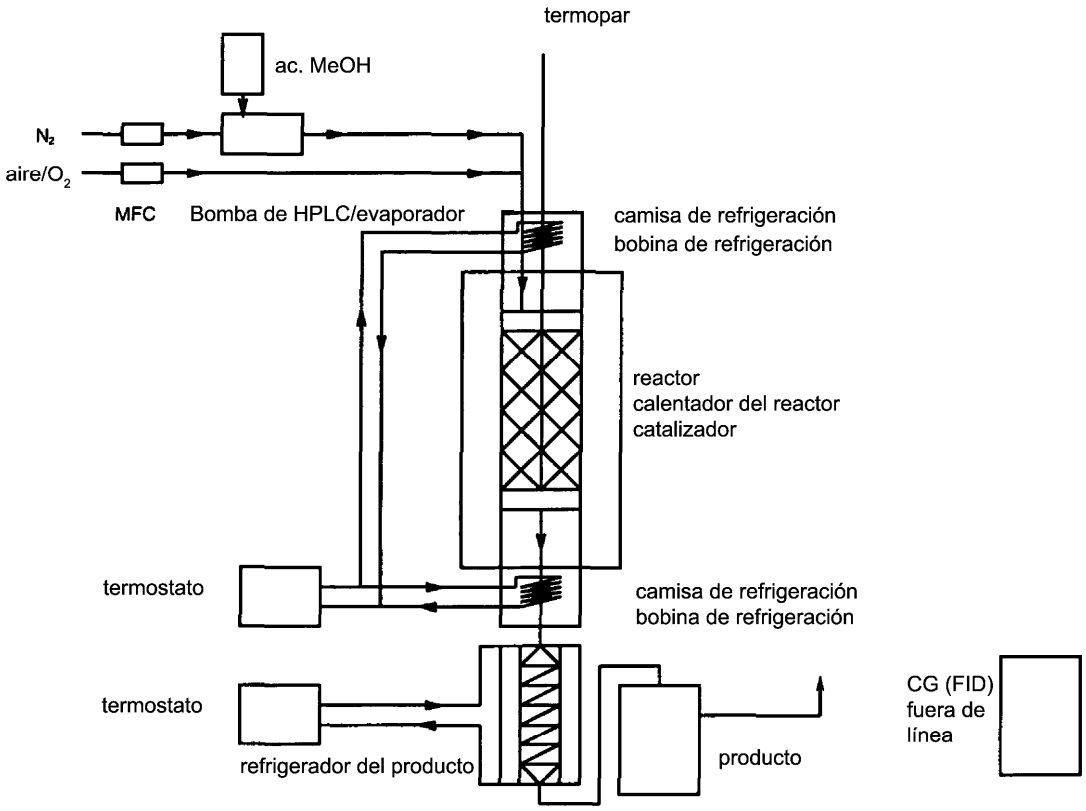
termopar
ac. MeOH
N_2
aire/O_2
MFC
Bomba de HPLC/evaporador
camisa de refrigeración
bobina de refrigeración
reactor
calentador del reactor
catalizador
termostato
camisa de refrigeración
bobina de refrigeración
termostato
refrigerador del producto
producto
CG (FID)
fuera de
línea

Fig. 3