



No 376.282

376282

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE B-01
SUBCLASE J

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS

RESIDENCIA: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau, 92 - RUEIL

MALMAISON (Hauts-de-Seine), Francia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR QUE CONTIENE MOLIBDENO Y HIERRO

Prioridad: Primer Certificado de Adición francés No. 69.02.995 del 7 de Febrero de 1.969.

376282

19 FEB 1970



1 Este invento se refiere a la fabricación de comple-
jos minerales gelificados, sólidos y transparentes, entre
iones de hierro férrico y iones de molibdeno.

5 Otro objeto del invento es la utilización de estos
geles como filtros ópticos y como precursores de óxidos
mixtos entre los óxidos de hierro y de molibdeno, entre los
cuales algunos de ellos son utilizables como catalizadores
de oxidación de los alcoholes primarios a aldehidos y más
especialmente del metanol a formaldehido.

10 Se ha descubierto, y este es el objeto principal del
presente invento, que es posible preparar complejos geli-
ficados entre los iones de hierro férrico y los iones de
molibdeno, mezclando por lo menos un compuesto molibdicó
y por lo menos un compuesto de hierro férrico en presencia
15 de una cantidad de agua como máximo igual a la cantidad
global necesaria para formar por separado soluciones acuó-
sas saturadas con los diferentes compuestos de la mezcla.
Esta agua está constituida preferentemente por el agua de
hidratación de los reactivos, en el caso en que se utilicen
20 compuestos cristalizados en forma de hidratos. No obstante,
puede estar constituida por agua agregada a la mezcla de
los reactivos. Los reactivos se mezclan de cualquier forma
conocida. La mezcla de estos compuestos, inicialmente en
forma de polvo o de pasta, se transforma en una pasta homo-
25 génea o en una solución transparente. Una u otra, por en-
durecimiento espontáneo, dan a continuación lugar a una
sustancia gelificada transparente, cristalográficamente
amorfa, dura y quebradiza.

30 El procedimiento del invento se aplica especialmen-
te a las mezclas en las que los compuestos de molibdeno y

376282

19 FEB 1950



1 de hierro férrico se encuentran en proporciones tales que
la relación del número de átomos de molibdeno al número de
átomos de hierro (Mo/Fe) está comprendida entre 0,4 y 5.
5 La relación atómica Mo/Fe en el gel resultante después del
tratamiento de acuerdo con el procedimiento del invento es-
tará igualmente comprendida entre 0,4 y 5.

10 Junto a los compuestos de molibdeno y de hierro fé-
rrico, dentro de los límites del invento es posible intro-
ducir en la mezcla a tratar compuestos de otros metales,
que se encontrarán presentes ya sea en forma de cationes
simples (este es el caso del cobalto, níquel, manganeso,
cromo, escandio, itrio y de los metales de las tierras ra-
ras de número atómico 57 a 71 ambos inclusive, denominados
M), o ya sea en forma de iones complejos oxigenados (como
15 en el caso de wolframio, cromo, manganeso, uranio y vana-
dio, denominados N).

20 La adición de estos compuestos metálicos debe rea-
lizarse en cantidades tales que las relaciones del número
de átomos de molibdeno y de los otros metales N al número
de átomos de hierro y de los otros metales M, $(Mo + N)/$
 $(Fe + M)$ esté comprendida entre 0,4 y 5 y que las relacio-
nes atómicas $N/(Mo + N)$ y $M/(Fe + M)$ estén comprendidas,
cada una de ellas, entre 0 y 0,5.

25 De acuerdo con el procedimiento del invento, para
introducir el molibdeno en la mezcla en tratamiento, se
puede utilizar anhídrido molíbdico recién precipitado y
todas las sales cuyo anión contenga molibdeno, a excepción
de los molibdatos de los metales alcalinos como litio, so-
dio y potasio, cuya utilización solo conduce, en el mejor
30 de los casos, a geles opacos y no homogéneos. Se prefiere

376282 19 FEB 1954



1 utilizar las sales de amonio (por ejemplo molibdato, nepta-
molibdato o paramolibdato y dodecamolibdato), a las que
eventualmente se adiciona una pequeña cantidad de amoniaco.

5 El wolframio, el cromo y el manganeso, en forma de
iones complejos oxigenados, son introducidos preferiblemen-
te por medio de sales amónicas. Por el contrario, en el ca-
so del uranio y del vanadio, los uranatos y los vanadatos
de amonio son de empleo poco cómodo; entonces se prefiere
10 utilizar estos elementos en forma de cationes complejos
oxigenados, es decir uranilo y vanadilo. Por ejemplo, se
utilizará el nitrato de uranilo o el oxalato de vanadilo.
En el caso particular en que se utilice una sal del ión
vanadilo, es necesario agregar a la mezcla de los compues-
tos a tratar una cantidad variable de una sustancia oxidan-
15 te, por ejemplo peróxido de hidrógeno.

Los metales en forma de cationes simples (hierro,
cobalto, níquel, manganeso, cromo, escandio, itrio y tie-
rras raras) son introducidos preferiblemente en forma de
sales como, por ejemplo, nitratos, cloruros, acetatos,
20 formiatos, carbonatos, bromuros, oxalatos o sulfatos. No
obstante, se preferirá utilizar los nitratos o a veces los
cloruros, que permiten obtener los geles en las mejores
condiciones. Se puede adicionar a estas sales una pequeña
cantidad de un ácido mineral, por ejemplo ácido nítrico,
25 sulfúrico, perclórico o cualquier otro ácido fuerte.

No obstante, es necesario evitar la introducción del
hierro en forma de sales ferrosas. En efecto, el poder re-
ductor de estas sales es tal que durante el tratamiento por
masticado con un molibdato amónico, se produciría la segre-
gación de "azules de molibdeno" que dificultaría la geli-
30

376282



1 ficación posterior.

5 Los compuestos de los metales en forma de cationes
simples y de los metales en forma de iones complejos oxigenados son utilizados generalmente en su forma hidratada normal (por ejemplo, 4 moléculas de agua por molécula de paramolibdato amónico y 9 moléculas de agua por molécula de nitrato férrico), pero igualmente pueden ser utilizados en forma parcialmente deshidratada, más especialmente en el caso de los compuestos de los metales en forma de cationes
10 simples.

Asimismo, se puede agregar a la mezcla de estos productos una cierta cantidad de agua, como máximo igual a la cantidad global necesaria para formar separadamente soluciones acuosas saturadas con las diferentes sales de la
15 mezcla. La cantidad máxima de agua depende en cierto grado de la temperatura a la cual se efectúa la mezcla: a título indicativo, en el caso en que la mezcla a tratar esté constituida por 1/7 moles de paramolibdato amónico tetrahidratado y 2 moles de nitrato férrico nonahidratado, si la mezcla debe ser efectuada a 20°C, la cantidad de agua eventualmente añadida no debe sobrepasar los 800 ml.

En la mayoría de los casos, el procedimiento del invento permite preparar directamente (sin deshidratación posterior) geles que presentan un contenido en agua muy bajo, comprendido por ejemplo entre 10 y 30 % en peso.
25 .

Se puede sustituir parcialmente el agua por cualquier otro disolvente polar, orgánico o inorgánico; por ejemplo, se utilizará un alcohol, primario, secundario o terciario, alifático o aromático, un diol o un poliol, una amina, un aminoalcohol, una amida, un aldehído, una cetona, un ácido,
30 .

376282



1 un ácido alcohol, un cetoácido, un aminoácido, así como tetra-
trahidrofurano, dioxano, formamida o uno de sus derivados,
furfuraldehido o dimetilsulfóxido; de hecho, aquí es utiliza-
5 ble cualquier disolvente que permita favorecer la reacción
entre las sales de partida. Como en el caso del agua, la can-
tidad de disolvente utilizables, como máximo, igual a la can-
tidad global necesaria para formar separadamente soluciones
saturadas con las diferentes sales de partida.

10 A los compuestos de los metales en forma de iones com-
plejos oxigenados, los de los metales en forma de cationes
simples o a sus mezclas se les puede agregar una sal mineral
soluble como nitrato amónico, clorato o perclorato amónico.

15 Los reactivos sólidos, previamente mezclados groseramen-
te, por ejemplo con un mortero, pueden ser introducidos en
un aparato para molturación o masticado, por ejemplo una mez-
cladora, un masticador de rodillos o un molino de martillos.
Se utiliza ventajosamente un masticador de láminas sigmoides
que da los mejores resultados.

20 La mezcla de los reactivos sólidos se efectúa a una temperatura compendi-
da entre la temperatura de congelación inicial de las soluciones saturadas de
los compuestos considerados y 150°C, durante un tiempo sufici-
ente para que se forme la masa gelificada.

25 Cuando se realiza el contacto íntimo de los reactivos por trituración me-
cánica, pueden observarse dos tipos de fenómenos, según la relación atómica glo-
bal $(Mo + N)/(Fe + M)$ en la mezcla de los reactivos de partida.

30 Si la relación atómica global $(Mo + N)/(Fe + M)$ está
comprendida entre 0,4 y 1,5, el polvo que sale de la mezcla
de los reactivos sólidos se transforma en algunos minu-
tos en una solución transparente de viscosidad infe-
rior a unos 1000 centipoises (medida a 20°C). Si se calien-



1 ta esta solución a una temperatura comprendida preferen-
temente entre la temperatura ambiente y 150°C y si se pro-
sigue el tratamiento con una trituración mecánica, se vuel-
ve progresivamente viscosa y finalmente se transforma en
5 un gel homogéneo, elástico y transparente.

Si la relación atómica global $(Mo + N)/(Fe + M)$ es superior a 1,5, el polvo que resulta de la mezcla de los compuestos sólidos de partida se transforma en algunos minutos en una solución de viscosidad superior a unos 1000 centipoises (medida a 20°C); esta solución, que todavía
10 contiene algunos cristales no disueltos, se transforma a continuación, en un tiempo variable, en un gel homogéneo, elástico y transparente.

La duración de la transformación de la solución en gel, en los dos tipos de fenómenos antes descritos, depende de la forma de trituración mecánica utilizada y de la temperatura a la cual se realiza esta trituración. Si se utiliza, por ejemplo, un masticador de láminas sigmoides,
15 la transformación de la solución en gel a 70°C, para una relación atómica Mo/Fe igual a 1, se produce en 3 horas. A 20°C y para una relación atómica Mo/Fe igual a 2, se produce en 30 minutos.

Los geles transparentes preparados por el procedimiento descrito más arriba pueden ser utilizados como filtros ópticos.
25

En todo el campo de relaciones atómicas $(Mo + N)/(Fe + M)$ anteriormente definido, los geles preparados por el procedimiento del invento dan lugar, mediante un masticado posterior prolongado durante 2 horas como mínimo a una temperatura comprendida entre 20° y 150°C, a una sustancia
30

376282

19 FEB 1970



1 pulverulenta que presenta una coloración amarilla pálida,
si los únicos elementos metálicos utilizados son hierro y
molibdeno y una coloración variable cuando participan en
la reacción compuestos de otros elementos metálicos. Duran-
5 te esta operación se favorece la separación del agua esta-
bleciendo, por ejemplo, una circulación de aire a través
de la mezcla tratada. Esta sustancia pulverulenta presenta
un contenido en agua inferior al 10 % en peso. Es crista-
10 lográficamente amorfa y se configura fácilmente por pasti-
llaje, extrusión o drageificación (granulación). Esta con-
figuración es especialmente interesante en la utilización
de estos productos como precursores de catalizadores de
oxidación de los alcoholes primarios a aldehídos y más es-
pecialmente del metanol a formaldehído, utilización que se
15 describe más adelante.

Los geles y los productos pulverulentos obtenidos
por los métodos antes descritos son precursores de óxidos
mixtos entre los óxidos de hierro y de molibdeno (en los
cuales el hierro y el molibdeno pueden ser sustituidos par-
20 cialmente por los otros elementos ya citados y representa-
dos respectivamente por las letras M y N).

Estos óxidos mixtos se obtienen por descomposición
térmica de dichos geles y productos pulverulentos, realiza-
da a una temperatura comprendida entre 300° y 500°C y más
25 especialmente entre 350° y 470°C, durante un tiempo infe-
rior a 6 horas y, preferiblemente, comprendido entre 1 y 5
horas.

Con frecuencia es ventajoso que esta descomposición
térmica vaya precedida de una deshidratación, por ejemplo
30 en estufa, realizada a una temperatura comprendida entre



1 40° y 150°C y más especialmente entre 50° y 90°C, durante
un tiempo superior o igual a 6 horas y preferiblemente com-
prendido entre 24 y 72 horas. Los geles así tratados se
deshidratan lentamente transformándose en nuevos geles tam-
5 bién cristalográficamente amorfos y transparentes en el
espectro visible y en el infrarrojo próximo.

Algunos de estos óxidos mixtos constituyen materias
catalíticas de calidad en la oxidación de los alcoholes
primarios a aldehidos y más especialmente del metanol a
10 formaldehido. Los óxidos mixtos utilizables como cataliza-
dores son los procedentes de la descomposición térmica de
los geles y de las sustancias pulverulentas preparadas por
el método anteriormente descrito, pero en los que las can-
tidades respectivas de los compuestos utilizados son ta-
15 les que la relación atómica global $(Mo + N)/(Fe + M)$ esté
comprendida entre 1,5 y 5.

La temperatura medida directamente sobre el preca-
talizador durante la descomposición no debe pasar de 500°C
ya que unas temperaturas de calcinación excesivas pueden
20 ser la causa de una desactivación posterior del cataliza-
dor.

El catalizador así obtenido es un sólido de color
amarillo verdoso a verde en ausencia de aditivos y de color
variable según la naturaleza y el contenido en aditivos.
25 Su resistencia mecánica es buena, su superficie específica
está comprendida entre 0,5 y 20 m²/g; los mejores resulta-
dos se obtienen con catalizadores de superficie compendi-
da entre 4 y 12 m²/g.

El catalizador puede ser diluido mediante un mate-
30 rial catalíticamente inerte y de granulometría convenien-

376282

19 FEB



1 temente seleccionada. La proporción en volumen cataliza-
dor/diluyente + catalizador puede variar entre 0,1 y 1.
Es conveniente seleccionar la granulometría del diluyente
tan próxima como sea posible a la del catalizador.

5 Los diluyentes inertes habitualmente utilizados
adoptan diversas formas (bolas, cilindros o anillos, por
ejemplo). Por ejemplo, pueden estar constituidos por mate-
riales cerámicos o alúmina, sílice, silicoaluminatos, vi-
drios o carburo de silicio.

10 Las partículas de diluyente pueden ser mezcladas
con las partículas de catalizador o bien pueden estar dis-
puestas en uno o varios lechos situados por encima, por
debajo o intercalados en el lecho del catalizador; en tér-
minos más generales, preceden, siguen o se intercalan con
15 respecto al lecho del catalizador.

Los diluyentes convenientemente situados con respec-
to al lecho catalítico permiten mejorar el intercambio tér-
mico en este último. Además, permiten limitar los fenóme-
nos de abrasión o de atrición del lecho catalítico y limi-
20 tar las pérdidas de carga en este último.

La oxidación del metanol a formaldehído se realiza
haciendo pasar una mezcla de metanol vaporizado y de gas
que contenga oxígeno molecular sobre el lecho catalítico,
a una presión cualquiera próxima, preferiblemente, a la
25 presión atmosférica, habiendo precalentado el lecho cata-
lítico a una temperatura comprendida entre 250° y 450°C
y preferiblemente comprendida entre 300° y 400°C.

El gas que acompaña al oxígeno puede ser nitrógeno
o un gas inerte cualquiera, al que eventualmente se adi-
30 cionan algunos gases, como vapor de agua o gas carbónico.

376282



1 Las proporciones de gas inerte y de oxígeno son indiferen-
tes, dependiendo su elección sobre todo de los riesgos de
explosión de la mezcla con el vapor de metanol. Se puede
utilizar aire ventajosamente en lugar de la mezcla de ni-
5 trógeno-oxígeno.

Las proporciones habitualmente utilizadas para la
mezcla gaseosa aire-metanol varían entre 3 y 15 % y más
especialmente entre 5 y 7 % en volumen de metanol en el
aire; la mezcla de metanol y aire pasa sobre el lecho cata-
lítico a una velocidad volumétrica horaria, expresada en
10 litros de mezcla gaseosa, a presión y temperatura normales,
por litro de catalizador y por hora, comprendida entre
3600 y 72.000 y preferiblemente entre 24.000 y 36.000.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento y en
ningún caso deben ser considerados como limitativos.
15

EJEMPLO 1

Se prepara de la forma siguiente un gel en el que
se asocia el hierro y el molibdeno en una relación atómica
igual a 2:

20 En un mortero, se mezclan 202 g de nitrato de hie-
rro férrico nonahidratado (0,5 iones-gramo de Fe^{3+}) y
176,6 g de paramolibdato amónico tetrahidratado (1 mol de
 MoO_3). Se obtiene un polvo amarillo que, introducido en un
masticador a la temperatura ambiente, da lugar a la forma-
ción, en 15 minutos, de una solución muy viscosa que en
25 30 minutos se transforma en un gel elástico y transparente
de color verde, que contiene 24 % en peso de agua.

EJEMPLO 2

El gel preparado en el Ejemplo 1 se deshidrata en
estufa durante 2 días a 60°C; da lugar a un nuevo gel de
30

- 12 -
376282

19 FEB



1 color pardo rojizo, igualmente transparente, que contiene
2 % en peso de agua.

Este gel se descompone en un horno a una temperatura de 420°C, en corriente de aire, durante 4 horas. Se obtiene un producto de color verde intenso con una superficie específica de 7,6 m²/g, presentando una relación atómica Mo/Fe igual a 2.

Se introducen 6 ml de este producto en un reactor de catálisis, llevando el lecho catalítico a 350°C. Se hace pasar sobre el catalizador una mezcla gaseosa de aire-metanol, al 6,6 % en volumen de metanol, siendo la velocidad volumétrica horaria de 24.000 horas⁻¹. La experiencia dura 6 horas.

El balance de material indica que se han transformado 99,8 % en moles de metanol y que el rendimiento de formaldehído es de 96,9 % en moles.

EJEMPLO 3

En un mortero se mezclan 176,6 g de paramolibdato amónico tetrahidratado (1 mol de MoO₃) con 172,1 g de nitrato de hierro férrico nonahidratado (0,426 ión-g de Fe³⁺) y 10 ml de agua.

La pasta amarilla obtenida, introducida en un masticador de láminas sigmoides, se tritura mecánicamente durante 30 minutos a la temperatura ambiente y después durante 30 minutos a 50°C. El gel transparente así obtenido, de color verde, es deshidratado a 70°C en una estufa durante 48 horas y después descompuesto en lecho fijo, durante 3 horas, a una temperatura comprendida entre 400° y 450°C, en ligera corriente de aire.

30



1

EJEMPLO 4

El catalizador preparado en el Ejemplo 3, de color verde pálido y de superficie específica $4,4 \text{ m}^2/\text{g}$, presenta una relación atómica $\text{Mo}/\text{Fe} = 2,35$.

5

Se introducen 6 ml de este catalizador en un reactor de catálisis, habiendo llevado previamente el lecho catalítico a una temperatura de 350°C aproximadamente. Se hace pasar sobre el catalizador una mezcla gaseosa que contiene 6,6 % en volumen de metanol en aire, a una velocidad volumétrica horaria $\text{V.V.H.} = 24.000 \text{ horas}^{-1}$. La experiencia dura 5 horas.

10

El balance de material realizado al final de la experiencia indica que se ha transformado el 99,6 % en moles de metanol y que el rendimiento de formaldehído con respecto al metanol empleado es de 94,6 % en moles.

15

EJEMPLO 5

Se repite el Ejemplo 3, sustituyendo una parte del nitrato férrico nonahidratado por una cantidad equivalente de nitrato de manganeso hexahidratado. De esta forma se prepara un catalizador de relación atómica $\text{Mo}/(\text{Fe} + \text{Mn})$ igual a 2,35 y de relación atómica $\text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Mn})$ igual a 0,08.

20

EJEMPLO 6

Se repite el Ejemplo 3, sustituyendo una parte del nitrato férrico nonahidratado por una cantidad equivalente de nitrato de cromo y agregando a la mezcla 100 g de nitrato amónico de forma que se prepara un catalizador con una relación atómica $\text{Mo}/(\text{Fe} + \text{Cr})$ igual a 2,35 y una relación atómica $\text{Cr}/(\text{Fe} + \text{Cr})$ igual a 0,08.

25

30

376282



EJEMPLO 7

1 Se repite el Ejemplo 3, sustituyendo una parte del
nitrato férrico nonahidratado por una cantidad equivalente
de nitrato de cobalto hexahidratado con una relación Mo/
5 (Fe + Co) igual a 1,5.

EJEMPLO 8

10 Esta vez se sustituye en el Ejemplo 3 una parte del
paramolibdato amónico por metawolframato amónico al 92,05 %
de anhídrido wolfrámico, con una relación (Mo + W)/Fe igual
a 2.

EJEMPLO 9

15 Se prepara un catalizador en el que el molibdeno y
el hierro son reemplazados parcialmente por vanadio y co-
balto, según el método siguiente:

Se obtiene una primera mezcla triturando mecánica-
mente, en un masticador de láminas sigmoides, 8,82 g de
oxalato de vanadilo con 88,3 g de paramolibdato amónico
tetrahidratado y 25 ml de una solución acuosa de peróxido
de hidrógeno a 110 volúmenes.

20 La pasta azul inicialmente obtenida se vuelve pro-
gresivamente homogénea y adquiere una coloración roja in-
tensa en 30 minutos, a la temperatura de 20°C. Entonces se
agrega una mezcla, preparada independientemente, constituí-
da por 95,34 g de nitrato de hierro férrico nonahidratado
25 (0,236 iones-gramo de Fe³⁺) y 12,5 g de nitrato de cobalto
hexahidratado (0,042 iones-gramo de Co²⁺). Se continúa mas-
ticando durante 15 minutos a 20°C y después durante 1 hora
a 45-50°C. Después de homogeneización y endurecimiento,
el producto obtenido se deshidrata durante 2 días a 65°C y
30 a continuación se calcina en corriente de aire, a 420°C,

376282 19



1 durante 3 horas.

La composición centesimal molar es la siguiente:

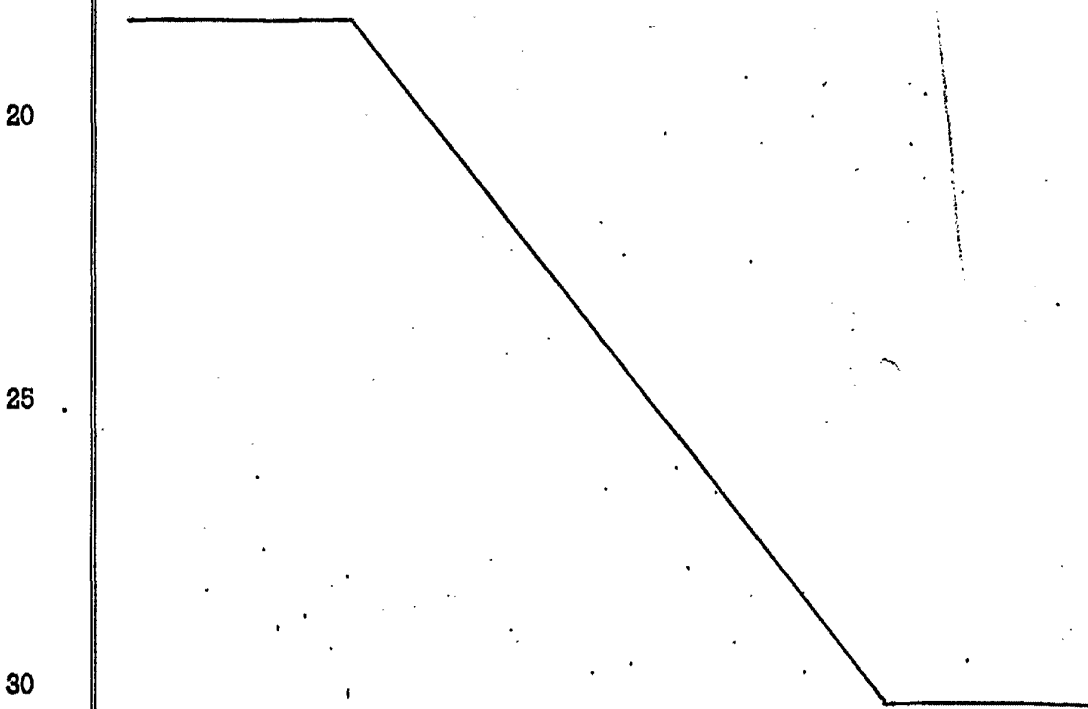
MoO ₃	72,46 %	Fe ₂ O ₃	17,11 %
V ₂ O ₅	4,20 %	CoO	6,23 %

5 Los resultados de los ensayos catalíticos efectuados con los catalizadores preparados en los Ejemplos 5 a 9 se encuentran en la Tabla I.

TABLA I

Ej.	M	N	$\frac{Mo + N}{Fe + M}$	Conversión molar, %	Rendimiento molar, %
5	Mn	-	2,35	99	95,4
6	Cr	-	2,35	99,7	96,7
7	Co	-	1,5	99,8	95,8
8	-	W	2	99,6	95,7
9	Co	V	-	97,2	95,1

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



376282



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de preparación de un catalizador que contiene molibdeno y hierro, utilizable en la oxidación de metanol a formaldehído, caracterizado porque comprende:

5

a) la preparación de un gel transparente por mezcla de por lo menos nitrato férrico cristalizado y un molibdato amónico cristalizado, en presencia de una cantidad de agua como máximo igual a la suma de las cantidades que serían necesarias para formar separadamente soluciones saturadas de los compuestos cristalizados tratados, extendiendo comprendida la temperatura de la mezcla entre la temperatura de congelación inicial de las soluciones saturadas correspondientes a dichos compuestos cristalizados y 150°C, siendo las cantidades respectivas de dichos compuestos cristalizados introducidos tales que la relación atómica Mo/Fe esté comprendida entre 1,5 y 5 y

10

15

b) la descomposición térmica del gel transparente así obtenido, efectuada por calefacción a una temperatura comprendida entre 300° y 500°C.

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque, en la etapa (a), además de molibdato amónico y nitrato férrico se introduce en la mezcla por lo menos un compuesto cristalizado de un metal M como mínimo, combinado en forma de catión simple y seleccionado entre el grupo formado por cobalto, níquel, manganeso, cromo, escandio, itrio y los metales de las tierras raras (de números atómicos 57 a 71 ambos inclusive), siendo las cantidades respectivas de los compuestos cristalizados introducidos tales que la relación atómica M/(Fe + M) sea inferior a 0,5 y

25

30

376282



1 que la relación atómica $Mo/(Fe + M)$ esté comprendida entre
1,5 y 5.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque, en la etapa (a), además del molibdato
5 amónico y el nitrato férrico se introduce en la mezcla por
lo menos un compuesto cristalizado de un metal N como míni-
mo, combinado en forma de ión complejo oxigenado y selec-
cionado entre el grupo formado por cromo, wolframio, man-
ganeso, vanadio y uranio, siendo las cantidades respectivas
10 de los compuestos cristalizados introducidos tales que la
relación atómica $N/(Mo + N)$ sea inferior a 0,5 y que la re-
lación atómica $(Mo + N)/Fe$ esté comprendida entre 1,5 y 5.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque, en la etapa (a), además del molibdato
15 amónico y el nitrato férrico, se introduce en la mezcla por
lo menos un compuesto cristalizado de un metal M como míni-
mo, combinado en forma de catión simple y seleccionado en-
tre el grupo formado por cobalto, níquel, manganeso, cromo,
escandio, itrio y los metales de las tierras raras (de nú-
20 meros atómicos 57 a 71, ambos inclusive), y por lo menos
un compuesto cristalizado de un metal N como mínimo, combi-
nado en forma de ión complejo oxigenado y seleccionado en-
tre el grupo formado por cromo, wolframio, manganeso, vana-
dio y uranio, siendo las cantidades respectivas de los com-
25 puestos cristalizados introducidos tales que cada una de las
relaciones atómicas $M/(Fe + M)$ y $N/(Mo + N)$ sea inferior a 0,5
y que la relación atómica $(Mo + N)/(Fe + M)$ esté comprendida
entre 1,5 y 5.

5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de la eta-
30



376282

1 pa (a) es efectuada por trituración mecánica.

5 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque antes de la operación de mezcla de la etapa (a), se agrega amoníaco al molibdato amónico.

7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque antes de la operación de mezcla de la etapa (a), se agrega un ácido al nitrato férrico.

10 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el gel transparente de la etapa (a) es secado a una temperatura de 40 a 150°C, antes de ser descompuesto térmicamente en la etapa (b).

15 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se prolonga la operación de mezcla de la etapa (a) durante más de 2 horas a una temperatura de 20 a 150°C, con objeto de obtener una sustancia pulverulenta que presenta un contenido en agua inferior al 10 % en peso, siendo dicha sustancia pulverulenta descompuesta térmicamente a continuación en la etapa (b).

20 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, caracterizado porque la sustancia pulverulenta obtenida es secada a una temperatura de 40 a 150°C, antes de ser descompuesta térmicamente en la etapa (b).

25
30

11. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el gel formado es puesto en forma por hilatura, formación de pastillas, masticado o mediante colada seguida de fragmentación.

12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin

376282



1 dicaciones 9 y 10, caracterizado porque la sustancia pulve-
rulenta es puesta en forma por formación de pastillas, ex-
trusión o granulación.

5 13. Un procedimiento según cualquiera de las Reiv-
vindicações 1 a 12, caracterizado porque el producto de
la etapa (b) es diluido con un material catalíticamente
inerte.

10 14. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR QUE CON-
TIENE MOLIBDENO Y HIERRO.

15 Todo ello conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid 6 de Febrero de 1.970
BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

25

30