



8 JUN 1976

Número 429.976

Int. Cl.: B01J; C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una
PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Residencia : 4, Avenue de Bois-Préau, 92502 RUEIL-MALMAISON, Francia

Enunciado : PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR

PRIORIDAD: de la solicitud de patente francesa
nº.73/32.874 del 12 de septiembre 1973



28 JUN 1976

1 El invento se refiere a nuevos catalizadores depo-
sitados sobre soportes, cuya fase activa se compone princi-
palmente de óxidos de molibdeno y de hierro, siendo utili-
zables estos catalizadores principalmente en la oxidación
5 del metanol en formaldehído mediante oxígeno molecular.

El invento se refiere igualmente a un procedimiento
para la fabricación de estos catalizadores.

Se sabe que la combinación de los óxidos de molibde-
no y de hierro en proporciones $\frac{\text{MoO}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ que oscilan entre 3 y
10 aproximadamente es activa en la oxidación del metanol en
formaldehído. Industrialmente, se utilizan diversos cataliza-
dores másicos, pero presentan por lo general el inconveniente
de una resistencia mecánica insuficiente. Para mejorar esta
y también para reducir el precio de coste de los catalizado-
res, para mejorar las propiedades de transferencia intragra-
nular y para disminuir la densidad de llenado en reactor in-
dustrial, resulta particularmente ventajoso poder preparar
15 catalizadores soportados; Sin embargo, las diversas tentati-
vas que se han hecho para depositar los elementos molibdeno
y hierro sobre soportes no han conducido a resultados satis-
factorios, debido principalmente al hecho de que no ha podido
ponerse a punto ningún procedimiento adecuado para preparar
soluciones de impregnación que contengan molibdeno y hierro,
evitando con ello la precipitación de molibdato de hierro.
20 En particular, la puesta en solución en una mezcla de agua
y de alcanolamina, que se ha preconizado, particularmente en
la patente de los Estados Unidos No. 2650.906, en el caso de
compuestos precipitados de molibdeno-cobalto; de tungsteno-
níquel o de tungsteno-cobalto, es nula en el caso de compues-
tos precipitados de molibdeno-hierro. También, en la mayoría
25 30



1978

1 de los métodos de preparación de catalizadores molibdeno-
hierro soportados, el soporte se impregna bien sea por medio
de precipitados en suspensión y, en este caso, las partícu-
las de precipitados no pueden penetrar por los poros más
5 finos del soporte y la mayor parte de los compuestos metá-
licos se deposita en la macro-superficie exterior de las
partículas de soporte, o por medio de soluciones distintas
para cada elemento metálico a depositar, con secado y cal-
cinación intermedios y, en este caso, incluso si la precipi-
10 tación puede evitarse en parte, la fase activa depositada
está lejos de presentar una homogeneidad suficiente. Por
otro lado, en la patente española No. 375.086 se describe
un procedimiento de preparación de nuevos complejos sólidos,
que contienen, como elementos metálicos principales, molib-
15 deno en la forma de iones molibdatos y hierro en la forma de
iones férricos, utilizables como precursores de catalizado-
res para la oxidación del metanol en formaldehído. Estos
complejos sólidos se presentan bajo la forma de geles homo-
géneos, amorfos y transparentes, en los cuales están asocia-
20 dos principalmente los aniones MoO_4^{2-} y NO_3^- , los cationes
 Fe^{3+} y NH_4^+ (procedentes de un molibdato de amonio y de nitra-
to férrico, en una relación atómica Mo/Fe de 1,5 a 5) y una
cantidad variable de agua. De acuerdo con la enseñanza de la
patente anteriormente citada, para obtener geles de este tipo,
25 se añade primeramente, bajo agitación mecánica y a una velo-
cidad volumétrica horaria inferior a 6.300 ml por litro y
por hora, una solución acuosa de nitrato férrico con una con-
centración comprendida entre 1 átomo-gramo de hierro por li-
tro y la saturación, mantenida a una temperatura comprendida
30 entre su punto de congelación y 20°C, a una solución de molib-



JUN 1976

1 dato de amonio con una concentración comprendida entre 1 y
2,5 átomos-gramos de molibdeno por litro, mantenida también
a una temperatura comprendida entre su punto de congelación
y 20°C, utilizándose dichas soluciones en cantidades relati-
5 vas que corresponden a la relación atómica molibdeno/hierro
que se desea obtener en el producto final; De este modo,
se forma una composición pastosa la cual se transforma en
una sustancia rígida opaca, y después, por maduramiento,
en un gel sólido amorfo y transparente. En la patente ante-
riormente citada, se preve igualmente la posibilidad de sus-
10 tituir, en la solución de nitrato férrico, hasta el 50% de
los iones férricos por una cantidad atómica equivalente de
cationes sencillos seleccionados entre los de cobalto, níquel,
manganeso, cromo, escandio, itrio y metales de tierras raras.

15 En la patente española No. 376.282, se ha descrito
una variante de éste método, que consiste en efectuar por
trituration mecánica la reacción entre principalmente un mo-
libdato de amonio sólido (o de anhídrido molibdico recién
precipitado) y el nitrato férrico sólido, en presencia de
20 una pequeña cantidad de agua, inferior a la suma de las can-
tidades necesarias para formar soluciones saturadas de reac-
tivos, y a una temperatura comprendida entre el punto de con-
gelación de dichas soluciones saturadas y 150°C, utilizándose
los reactivos en cantidades relativas que corresponden a la
25 relación atómica molibdeno/hierro que se desea obtener en el
producto final. De este modo, se forma una solución viscosa
o una pasta homogénea la cual, por maduramiento, se transfor-
ma en un gel sólido amorfo y transparente. En cada una de las
patente españolas anteriormente mencionadas, se preve la po-
30 sibilidad de sustituir, en la solución de molibdato de amonio



1 o en la mezcla de los reactivos sólidos, hasta el 50% de los aniones del molibdeno por una cantidad atómica equivalente de iones oxigenados seleccionados entre los del cromo, tungsteno, manganeso, vanadio y uranio.

5 Ahora se ha descubierto, de modo sorprendente, que los geles sólidos que contienen como principales elementos metálicos molibdeno y hierro, los cuales son objeto de las patentes españolas anteriormente citadas, presentan la particularidad de poder disolverse hasta concentraciones importantes en mezclas de agua y de alcanolaminas.

10 El presente invento tiene pues por objeto un procedimiento que permite depositar, por impregnación, sobre un soporte, combinaciones de óxidos de molibdeno y de hierro en un estado de homogeneidad completamente satisfactorio y con un contenido relativamente elevado.

15 El invento tiene igualmente por objeto proporcionar catalizadores soportados cuya fase activa comprende principalmente una combinación entre los óxidos de molibdeno y de hierro y que presentan propiedades catalíticas muy buenas principalmente en la oxidación del metanol en formaldehído así como excelentes propiedades físicas y mecánicas.

20 Así, los catalizadores soportados del invento se obtienen por un procedimiento que comprende una etapa original de puesta en solución de los elementos que deben constituir la fase activa del catalizador, seguida de una etapa de impregnación del soporte, de un secado y de una calcinación, efectuándose estas tres últimas operaciones en condiciones usuales.

25 La preparación de la solución de impregnación consiste esencialmente en añadir a una mezcla de agua y de por lo menos
30



1 una alcanolamina una cantidad apropiada de un gel sólido amorfo tal como el definido anteriormente.

5 Entre las alcanolaminas que convienen en la preparación de la solución de impregnación, se mencionarán las alcanolaminas primarias, tales como por ejemplo la etanolamina, los amino-propanoles y butanoles, las alcanolaminas secundarias, tales como la dietanolamina o incluso las alcanolaminas terciarias, tales como la trietanolamina. En el invento se prefiere la etanolamina que se puede disponer fácilmente de ella y es poco costosa.

10 Se pueden utilizar igualmente otras alcanolaminas, tales como por ejemplo la 1,2-dihidroxi 3-amino propano o la 1,2,3,4,5-pentahidroxi 6-amino hexano y, de un modo general, las alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias que incluyen de 2 a 12 átomos de carbono.

15 La concentración en alcanolamina en la mezcla agua-alcanolamina debe ser suficiente para permitir la disolución completa de la cantidad de gel molibdeno-hierro que se desea introducir en la solución de impregnación. Así, el método de
20 puesta en solución del invento permite, por ejemplo utilizando mezclas agua-alcanolamina que contienen hasta aproximadamente 700 g de alcanolamina por litro de mezcla, disolver cantidades de gel sólido molibdeno-hierro las cuales, contadas en peso de óxidos de molibdeno y hierro, pueden llegar hasta 1000 g aproximadamente por litro de solución. Si se
25 utilizan soluciones de este tipo para impregnar en seco un soporte que presenta un volumen poroso de aproximadamente 50 ml para 100g, el catalizador final obtenido después de secado y calcinación podrá presentar un contenido en fase activa que
30 se eleva hasta el 35% aproximadamente de su peso.



1

La mayoría de las veces se utilizarán mezclas agua-alcanolamina cuya concentración en alcanolamina es de 300 a 600 gramos por litro de mezcla, en las cuales será posible disolver cantidades de gel molibdeno-hierro, que, contadas con óxidos, alcanzarán aproximadamente de 100 a 500 gramos por litro de solución.

5

10

El soporte utilizado en la segunda etapa del procedimiento del invento puede seleccionarse entre los soportes usuales en el tipo de catálisis considerado. El soporte puede presentar un volumen poroso de 30 a 100 ml aproximadamente para 100 gramos y una superficie específica de 1 a 20 m²/g aproximadamente. La naturaleza del soporte puede ser variada y consistir por ejemplo en alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesia, alúmina-magnesia, sílice-magnesia, sílice-alúmina-magnesia.

15

20

Los soportes preferidos en el invento están constituidos por alúmina- α , o arcillas calcinadas; los mismos están eventualmente estabilizados por óxidos de tungsteno, magnesio, titanio, cromo, hierro o molibdeno, por ejemplo con contenidos de 1 a 10% aproximadamente en peso.

25

Un soporte particularmente preferido consiste en caolinita calcinada a una temperatura de 600 a 900°C (meta-caolín). Los soportes pueden presentarse por ejemplo en forma de bolas o de extrusionados o incluso en polvos.

30

La impregnación del soporte por la solución de gel de molibdeno-hierro puede efectuarse según cualquier técnica usual; por ejemplo se puede mezclar el soporte en polvo con la solución de impregnación, secar y calcinar el producto obtenido y luego conformarlo, igualmente se puede impregnar el soporte previamente conformado, con la solución de impregna-



1 ción.

El soporte impregnado se seca a continuación, por ejemplo a una temperatura de 50 a 150°C y durante un tiempo de 1 a 4 horas, después se calcina, por ejemplo a una temperatura de 300 a 450°C durante un tiempo de 1 a 4 horas.

5 Se ha descubierto igualmente que, además de los geles amorfos tales como se han descrito en las patentes españolas citadas anteriormente, era posible disolver en mezclas de agua y de alcanolamina precipitados de molibdato de hierro
10 tratados conforme al método descrito en la patente española 383.438, en la cual un precipitado de molibdato de hierro se mezcla con una solución de una sal de amonio, en una cantidad que corresponde a 0,5-2 moles de sal de amonio por equivalente-gramo de hierro en el precipitado, siendo la sal de amonio, preferentemente, nitrato.

15 La disolución de los precipitados de molibdato de hierro así tratados es sin embargo menos cómoda que la de los geles amorfos y se prefiere la utilización de estos últimos en el invento.

20 Los catalizadores obtenidos por un procedimiento tal como el descrito anteriormente, pueden presentar un contenido en fase activa que oscila por ejemplo del 5 al 35% y, más particularmente, del 10 al 20% de su peso.

25 Su resistencia mecánica, expresada en kg/mm para los catalizadores en forma de extrusionados y en kgF para los catalizadores de bolas, es muy satisfactoria. Para los primeros, la resistencia varia entre 1 y 5 kg/mm (medición media sobre
30 20 extrusionados) y para los segundos, la resistencia es superior a 10 kgF. De un modo sorprendente, la resistencia mecánica de los catalizadores obtenidos es siempre superior a



3 JUN 1978

1 la de los soportes correspondientes.

5 Son utilizables como catalizadores de oxidación de metanol en formaldehído mediante oxígeno molecular en condiciones usuales. Por ejemplo, en reactor multitubular, se puede hacer pasar la carga, constituida por una mezcla aire-metanol que contiene (en volumen) de 6 a 8% de metanol con relación al aire, sobre el catalizador dispuesto en lecho fijo y calentado a una temperatura de 250 a 350°C, a una velocidad volumétrica horaria de 5.000 a 12.000 litros por litro de catalizador y por hora.

10 Se obtienen porcentajes de conversión de metanol muy elevados así como excelentes rendimientos en formaldehído.

15 Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar el invento y no deben en modo alguno limitar el alcance a los modos de realización específicos que en ellos se describen.

En estos ejemplos, los soportes utilizados han sido los siguientes:

SOPORTE A

20 Consiste en bolas de alúmina- α disponible en el comercio bajo la designación SCS.9 (Sociedad Francesa de productos para catalisis), y cuyas características son las siguientes:

- 25
- Contenido en Na_2O : < 1.000 ppm.
 - Diámetro de las bolas : 2,4 - 4 mm
 - Volumen poroso : 50 ml para 100g
 - Superficie específica : 10 - 20 m²/g
 - Aplastamiento grano por grano: - valores extremos; 8 - 15 kg
- valor medio; 12,5 kg

SOPORTE B

30 Se impregnan 1.000 g de bolas de alúmina SCS.9 con



1 450 ml de una solución acuosa que contiene 120,7g de meta- tungstato de amonio el 92% de WO_3 . Después de secado y cal- cinación a $400^{\circ}C$ durante 2 horas, se obtiene el soporte B, cuyas características son las siguientes:

- 5
- WO_3 : 9,8% en peso
 - Volumen poroso : ≈ 48 ml para 100g
 - Superficie específica: $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
 - Aplastamiento grano por grano : -valores extremos: 7 -14,5 kg.
-valor medio : 12 kg.

10 SOPORTE C.

Se mezclan 2.000g de caolinita con 100g de almidón y 50g de nitrato de amonio previamente disueltos en 1.000 ml de agua. La pasta obtenida se extrusiona en cilindros con un diá- metro y altura de 4 mm. Estos se secan en estufa a $100^{\circ}C$ durante una noche, después se calcinan durante 3 horas a $850^{\circ}C$. El sopor- te obtenido presenta una porosidad de 50 ml aproximadamente pa- ra 100g y una superficie específica de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente. El aplastamiento grano por grano medido en máquina ERWEKA es de 0,8 kg/mm aproximadamente

20 SOPORTE D.

Se mezclan 1.800g de caolinita y 300g de magnesia hidratada (correspondiente a 200g de MgO anhidro) con 80g de almidón, 850 ml. de agua y 30 ml de ácido nítrico comercial ($d = 1,38$). La pasta obtenida se trata como se ha indicado anteriormente, en la preparación del soporte C. Se obtiene un soporte (D) que tiene una porosidad de 53 ml para 100 g y una superficie específica de $12 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente. El aplastamiento grano por grano medido en máquina ERWEKA es de 0,6 kg/mm.

30 SOPORTE E.



1 Se mezclan 1.850g de caolinita y 324g de gel de ácido
α-titánico (correspondiente a 120g de TiO_2), se añaden 100g
de almidón, 900 ml de agua y 50 ml de ácido nítrico ($d = 1,38$).
La pasta obtenida se trata como se ha indicado anteriormente,
5 en la preparación del Soporte C. Se obtiene un soporte (E),
con una porosidad de 48 ml para 100g, una superficie especí-
fica de $16m^2/g$ y una resistencia mecánica de 0,7 kg/mm.

Los compuestos mixtos que contienen hierro y molibdeno
que han sido utilizados, se han preparado como sigue:

10 PRODUCTO I. Según el método descrito en la patente española
No. 375.086.

Se hacen reaccionar 500 ml de una solución 2M de ni-
trato férrico noahidratado previamente enfriado a $15^{\circ}C$ aproxi-
madamente con 1.000 ml de una solución 2M/7 de paramolibdato
15 de amonio tetrahidratado previamente enfriado a $12^{\circ}C$ aproxi-
madamente. El producto obtenido después de endurecimiento
(1 hora a $20^{\circ}C$ y 30 minutos a $45^{\circ}C$) se deshidrata en un horno
a $65^{\circ}C$ durante 24 horas. Se obtiene una substancia vítreo de
color pardo oscuro, cristalográficamente amorfa, que contiene
20 un 60% en peso de óxidos de hierro y de molibdeno calculado
en Fe_2O_3 y MoO_3 , siendo la relación atómica Mo/Fe igual a 2.

PRODUCTO II. Según el método descrito en la patente española
No. 376.282.

25 En un mortero se mezclan 353,2g de paramolibdato de
amonio tetrahidratado, (2 moles MoO_3), 56,4g de metatungstato
de amonio al 92,05% de WO_3 (0,222 moles de WO_3), 526g de ni-
trato férrico noahidratado (1,300 ion.g Fe^{3+}), 60,6g. de
nitrate de cobalto hexahidratado (0,208 ion.g Co^{2+}). La pasta
30 amarilla rosada obtenida se mezcla durante 15 minutos a $20^{\circ}C$
luego durante 30 minutos entre 20 y $60^{\circ}C$ y finalmente 1 hora



1 a 60°C (mezclador WERNER). La pasta se extrusiona en cilindros
que se secan durante 20 horas a 70°C. Se obtiene una substan-
cia vitrea de color pardo oscuro, cristalográficamente amorfa,
5 que contiene un 60% en peso de óxidos de molibdeno-tungsteno-
hierro-cobalto.

PRODUCTO III. Según el método descrito en la patente española
No. 383.438.

10 En 4 litros de agua se disuelven 200g de paramolib-
dato amónico tetrahidratado (1,13 moles de MoO_3), se ajusta
el pH de la solución (solución A) entre 4,5 y 5; La solución
se calienta a 60°C.

Independientemente, se disuelven 164g de nitrato fé-
rrico (0,405 iones-gramo de Fe^{3+}) en 2.200 ml de agua, se
ajusta el pH de la solución (solución B) entre 1 y 1,5 y la
15 solución se mantiene a temperatura ambiente.

Se añade lentamente la solución B a la solución A,
bajo agitación vigorosa; Después de decantación del precipi-
tado, se sifona el líquido que sobrenada, y después el pre-
cipitado se lava con 4 litros de agua, se filtra y después
20 se mezcla el precipitado (que contiene en forma compleja 0,405
iones/g de Fe^{3+}) con 80g de nitrato amónico (1,00 moles); La
sal de amonio se disuelve lentamente en el agua contenida por
el precipitado. Se obtienen 784g de compuesto III, cuyo aná-
lisis muestra que contiene, en peso, 22,5% de óxidos de hierro
y de molibdeno, 10,2% de $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ y 67,3% de agua.
25

Los productos I a III descritos anteriormente se han
puesto en solución en las condiciones indicadas a continuación

PUESTA EN SOLUCION DEL PRODUCTO I

30 Se disuelven 440g de producto I previamente triturado
en una solución de 290g de monoetanolamina y 220g de agua. Se



UN. 1976

1 obtienen 650 ml de una solución (S1) que contiene 405g/L de compuesto molibdeno-hierro, contado en óxidos (Mo/Fe = 2).

PUESTA EN SOLUCION DEL PRODUCTO II.

5 Se disuelven 320g de producto II previamente triturado, en una solución de 120g de monoetanolamina, 30g de dietanolamina y 220g de agua. Se obtiene 470 ml de una solución (S2) que contiene 407 g/L de compuesto molibdeno-tungsteno-hierro-cobalto, contado en óxidos $\frac{Mo + W}{Fe + Co} = 1,5$ y $\frac{W}{Mo + W} = \frac{Co}{Fe + Co} = 0,10$

PUESTA EN SOLUCION DEL PRODUCTO III.

10 Se disuelven 784g de producto III (al 67,3% de H₂O) en 318g de monoetanolamina. Se obtienen 1.100 ml de una solución (S3) que contiene 160 g/L de compuesto molibdeno-hierro, contado en óxidos (Mo/Fe ≈ 2,5).

15 Para la impregnación de los soportes A-E en las condiciones indicadas en la Tabla I, se han preparado diversos catalizadores de los cuales se han dado, igualmente en la Tabla I, ciertas características, principalmente la resistencia mecánica.

20 Los catalizadores obtenidos han sido probados para la oxidación del metanol en formaldehído en una unidad piloto constituida por un haz de tubos que presentan un diámetro interno de 17 mm y una longitud de 2 m, calentados por aceite (DOWTHERM) entre 250 y 320°C, según la actividad de los catalizadores probados.

25 Los catalizadores, constituidos ya sea por extrusionados con una longitud y diámetro de 3,5 - 3,8 mm aproximadamente (soporte C-E), o por bolas de 2,4 - 4 mm de diámetro (soporte A y B) se cargan en los tubos. Sobre el catalizador se envía una mezcla gaseosa de aire-metanol al 6,5% en volumen de metanol en el aire, a una velocidad volumétrica horaria de

30



1 10.000 volúmenes por volumen de catalizador y por hora.

En la Tabla II, se indican la conversión (C), selectividad (S) y rendimiento (R) definido de este modo:

5
$$C = \frac{\text{metanol transformado}}{\text{metanol introducido}}$$

$$S = \frac{\text{metanol transformado en formol}}{\text{metanol transformado (formol + CO + CO}_2)}$$

$$R = \frac{\text{formol obtenido}}{\text{metanol introducido}}$$

10 medidos en estado estabilizado, es decir al cabo de 1.000 horas de funcionamiento.

15

20

25

30

9

 28 JUN 1978

TABLA I

EJ	SOPORTE	APLASTA- MIENTO GRANO/ GRANO (kg/mm)	MASA DE SO PORTE (g)	IMPEREGNACION		SECADO		CALCINACION		MASA (g)	CATALIZADOR OBTENIDO		APLASTA- MIENTO GRANO/ GRANO (kg/mm)	
				SOLU- CION	CANTI- DAD (ml)	T(°C)	DURA- CION (h)	T(°C)	DURA- CION (h)		FASE ACTIVA	SUPER FICIE ESPEC. (m ² /g)		
1	C	0,8	1300	S ₁	650	20-200 200	2 2	200-400 400	2 1	1560	Mo/Fe = 2	16,8	12	3
2	A	12,5 ^M	1260	S ₁	600 +30 ml H ₂ O	id	id	id	id	1519	"	16,2	11	14 ^M
3	C	0,8	1000	S ₃	500	id	id	id	id	1080	Mo/Fe = 2,5			
	C impreg- nado		1080	S ₃	450	id	id	id	id	1150		13,2	11	2
4	D	0,6	1250	S ₁	650	id	id	id	id	1505	Mo/Fe = 2	16,6	14	2,5
5	E	0,7	1330	S ₁	650	id	id	id	id	1580	"	15,8	17	2,8
6	C	0,8	1000	S ₂	470	id	id	200-400 400	2 1	1192	Mo+W Fe+Co = 1,5 & W Mo+W = Co Fe+Co = 0,1	16,1	15	3,1
7	B	12,0 ^M	1290	S ₁	600 +30ml H ₂ O	id	id	id	id	1549	Mo/Fe = 2	15,7	13	14,5 ^M

II Aplastamientos expresados en KgF (catalizadores de bolas)

TABLA I

EJ	SOPORTE	APLASTA- MIENTO GRANO/ GRANO (kg/mm)	MASA DE SO PORTE (g)	IMPREGNACION		SECADO		CALCINACION	
				SOLU CION	CANTI DAD (ml)	T(°C)	DURA CION (h)	T(°C)	DURA CION (h)
1	C	0,8	1300	S ₁	650	20-200 200	2 2	200-400 400	2 1
2	A	12,5 [■]	1260	S ₁	600 +30 ml H ₂ O	id	id	id	id
3	C	0,8	1000	S ₃	500	id	id	id	id
	C impreg nado		1080	S ₃	450	id	id	id	id
4	D	0,6	1250	S ₁	650	id	id	id 350	id 1
5	E	0,7	1330	S ₁	650	id	id	id 350	id 1
6	C	0,8	1000	S ₂	470	id	id	200-400 400	2 1
7	B	12,0 [■]	1290	S ₁	600 +30ml H ₂ O	id	id	id	id

■ Aplastamientos expresados en KgF (catalizadores de bolas)

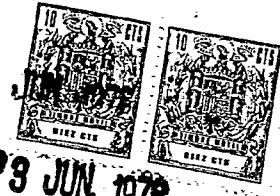


TABLA I

IMPREGNACION		SECADO		CALCINACION		CATALIZADOR OBTENIDO				
SOLUCION	CANTIDAD (ml)	T(°C)	DURACION (h)	T(°C)	DURACION (h)	MASA (g)	FASE ACTIVA		SUPERFICIE ESPEC. (m ² /g)	APLASTAMIENTO GRANO/GRANO (kg/mm)
							COMPOSICION	% PESO		
S ₁	650	20-200 200	2 2	200-400 400	2 1	1560	Mo/Fe = 2	16,8	12	3
S ₁	600 +30 ml H ₂ O	id	id	id	id	1519	"	16,2	11	14 ^{EX}
S ₃	500	id	id	id	id	1080	Mo/Fe = 2,5	13,2	11	2
S ₃	450	id	id	id	id	1150				
S ₁	650	id	id	id 350	id 1	1505	Mo/Fe = 2	16,6	14	2,5
S ₁	650	id	id	id 350	id 1	1580	"	15,8	17	2,8
S ₂	470	id	id	200-400 400	2 1	1192	$\frac{Mo+W}{Fe+Co} = 1,5$ & W $\frac{Co}{Fe+Co} = 0,1$	16,1	15	3,1
S ₁	600 +30ml H ₂ O	id	id	id	id	1549				

n Kg^F (catalizadores de bolas)



1

TABLA II

EJ.	TEMPERA TURA DEL BAÑO (°C)	TEMPERA TURA PUN TO CALIEN TE (°C)	CONVERSION CH ₃ OH (%)	SELECTI VIDAD FORMOL (%)	RENDIMIEN TO FORMOL (%)
1	280	360	98,5	97,5	96
2	290	360	98,0	92	90,2
3	300	380	97,5	93,2	90,9
4	280	360	98,9	96	94,95
5	260	350	99,9	90,8	90,7
6	280	364	98,8	93,9	92,8
7	285	370	98,4	95	93,5

5

10

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

REIVINDICACIONES

15

1. Procedimiento de preparación de un catalizador constituido por un soporte y una fase activa que comprende principalmente molibdeno y hierro en forma de óxidos, en una relación atómica molibdeno/hierro de 1,5 a 5, caracterizado porque, en una primera etapa, se prepara una solución de impregnación que contiene, a título de elementos metálicos, principalmente molibdeno y hierro, introduciendo en una mezcla de agua y de por lo menos una alcanolamina, una cantidad apropiada de un complejo sólido homogéneo que asocia principalmente aniones MoO_4^{2-} y NO_3^- , cationes Fe^{3+} y NH_4^+ y agua, siendo la proporción de alcanolamina en dicha mezcla suficiente para disolver dicho complejo, utilizándose la solución de impregnación así obtenida en una segunda etapa para impregnar un soporte, secándose dicho soporte impregnado, en una tercera etapa, y después se calcina, en una cuarta etapa para propor-

20

25

30



JUN. 1978

1 cionar el catalizador final.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en la primera etapa, se introduce en una mezcla de agua y de por lo menos una alcanolamina que contiene
5 de 300 a 600 gramos de alcanolamina por litro, una cantidad de complejo sólido homogéneo la cual, contada en peso de óxidos metálicos, oscila entre 100 y 500 gramos por litro de dicha mezcla.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1
10 y 2 caracterizado porque la alcanolamina se selecciona entre las alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias que incluyen de 2 a 12 átomos de carbono.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la alcanolamina se selecciona entre la monoetanolamina y la dietanolamina.
15

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el complejo sólido homogéneo utilizado en la primera etapa es un gel sólido amorfo preparado por un procedimiento en el cual se añade bajo agitación mecánica y a una velocidad volumétrica horaria inferior a 6.300
20 ml por litro y por hora, una solución acuosa de nitrato férrico con una concentración comprendida entre 1 átomo-gramo de hierro por litro y la saturación, mantenida a una temperatura comprendida entre su punto de congelación y 20°C, a una solución de molibdato de amonio con una concentración comprendida
25 entre 1 y 2,5 átomos-gramo de molibdeno por litro, mantenida a una temperatura comprendida entre su punto de congelación y 20°C, utilizándose dichas soluciones en cantidades relativas que corresponden a una relación atómica Mo/Fe de 1,5 a 5, formando de este modo una composición pastosa que se transforma en
30



3 JUN 1976

1 una substancia rígida opaca y luego por maduramiento, en el
gel sólido amorfo buscado.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracteri-
zado porque, en la preparación del gel sólido amorfo, se ha
sustituido en la solución de nitrato férrico hasta el 50% de
los iones férricos por una cantidad atómica equivalente de
cationes sencillos seleccionados entre los de cobalto, níquel,
manganeso, cromo, escandio, itrio y metales de tierras raras.

10 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5
y 6, caracterizado porque, en la preparación del gel sólido
amorfo, se ha sustituido en la solución de molibdato de amo-
nio hasta el 50% de los aniones de molibdeno por una cantidad
atómica equivalente de iones oxigenados seleccionados entre
los de cromo, tungsteno, manganeso, vanadio y uranio.

15 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1
a 4, caracterizado porque el complejo sólido homogéneo utili-
zado en la primera etapa es un gel sólido amorfo preparado
por un procedimiento en el cual se efectúa, por trituración
mecánica, la reacción entre principalmente un molibdato de
20 amonio sólido o anhídrido molibdico recién precipitado y ni-
trato férrico sólido, en presencia de una cantidad de agua
inferior a la suma de las cantidades necesarias para formar
soluciones saturadas de reactivos y a una temperatura compren-
dida entre el punto de congelación de dichas soluciones satu-
25 radas y 150°C, utilizándose los reactivos en cantidades rela-
tivas que corresponden a una relación atómica Mo/Fe de 1,5 a
5, formando así una solución viscosa o una pasta homogénea la
cual, por maduramiento, se transforma en el gel sólido amorfo
buscado.

30 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracteri-



JUN 1970

1 zado porque, en la preparación del gel sólido amorfo, se ha
sustituido en la mezcla de los reactivos hasta el 50% de los
iones férricos por una cantidad atómica equivalente de ca-
5 tiones sencillos seleccionados entre los de cobalto, níquel,
manganeso, cromo, escandio, itrio y metales de tierras raras.

10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones
8 y 9, caracterizado porque, en la preparación del gel sólido
amorfo, se ha sustituido en la mezcla de los reactivos hasta
el 50% de los aniones de molibdeno por una cantidad atómica
equivalente de iones oxigenados seleccionados entre los de
cromo, tungsteno, manganeso, vanadio y uranio.

15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 4, caracterizado porque el complejo sólido homogéneo uti-
lizado en la primera etapa consiste en un precipitado, prin-
cipalmente de molibdato de hierro, mezclado con una solución
de una sal de amonio en una cantidad que corresponde a 0,5 -
2 moles de sal de amonio por equivalente gramo de hierro con-
tenido en el precipitado.

20 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracte-
rizado porque la sal de amonio es nitrato.

25 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 12, caracterizado porque el soporte utilizado en la segun-
da etapa está constituido por alúmina, sílice, sílice-alúmina,
magnesia, alúmina-magnesia, sílice-magnesia, sílice-alúmina-
magnesia o una arcilla calcinada y presenta un volumen poroso de
30 a 100 ml para 100g y una superficie específica de 1 a 20
m²/g.

30 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracte-
terizado porque el soporte está constituido por alúmina- α o
arcilla calcinada.



23 JUN 1978

1 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el soporte está constituido por una caolinita calcinada a 600-900°C.

5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque, en la tercera etapa, el soporte impregnado se seca a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C, y luego se calcina a una temperatura de 300 a 450°C.

10 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el soporte se utiliza en forma de bolas o de extrusionados.

15 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el soporte se utiliza en polvo y la conformación se realiza después de la impregnación, secado y calcinación.

19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

Madrid, 11 setiembre de 1974

BERNARDO UNGRIA

D.P.

25

30