

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 016**

51 Int. Cl.:

B01J 23/88 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

C07C 255/08 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2002 E 02714502 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2012 EP 1386661**

54 Título: **Procedimiento para producir un catalizador de lecho fluido de óxido compuesto que contiene molibdeno-bismuto-hierro**

30 Prioridad:

13.04.2001 JP 2001115732

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

05.04.2013

73 Titular/es:

**DIA-NITRIX CO., LTD. (100.0%)
12-5, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-0031, JP**

72 Inventor/es:

**TAGAWA, YUICHI;
MIYAKI, KENICHI y
MORI, KUNIO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 400 016 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 producir un catalizador de lecho fluido de óxido compuesto que contiene Molibdeno-Bismuto-Hierro.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un catalizador de lecho fluido de óxido compuesto que contiene molibdeno-bismuto-hierro. Específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un catalizador de lecho fluido de óxido compuesto que contiene molibdeno-bismuto-hierro, que se usa para una amoxidación de muchas clases de compuestos orgánicos.

TÉCNICA ANTERIOR

En numerosos documentos se desvelan muchos catalizadores que se usan adecuadamente en procedimientos para producir un producto de amoxidación por amoxidación de olefinas. La Solicitud de Patente Japonesa Examinada, Segunda Publicación nº Sho 38-17.967 desvela un catalizador de óxido que contiene molibdeno, bismuto y hierro. La Solicitud de Patente Japonesa Examinada, Segunda Publicación nº Sho 38-19.111 desvela un catalizador de óxido que contiene hierro y antimonio. Después de que estos catalizadores de óxido se mejoraran diligentemente, se sugirieron muchos catalizadores de óxido mejorados. Por ejemplo, la Solicitud de Patente Japonesa Examinada, Segunda Publicación nº Sho 51-33.888, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Sho 55-56.839, la Solicitud de Patente Japonesa Examinada, Segunda Publicación nº Sho 58-2.232, la Solicitud de Patente Japonesa Examinada, Segunda Publicación nº Sho 61-26.419, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 07-47.272, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 10-43.595, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 04-118.051 y similares desvelan soluciones para mejorar un catalizador de óxido añadiendo molibdeno, bismuto, hierro y otros componentes y añadiendo hierro, antimonio y otros componentes.

Además, con el fin de mejorar el rendimiento de un producto diana, se han examinado procedimientos para producir un catalizador de óxido. Por ejemplo, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 06-9.530 desvela ejemplos que muestran un procedimiento en el que una suspensión espesa se calienta a 90 °C durante tres horas. La Patente Japonesa 2.640.356 y la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 01-265.068 desvelan un procedimiento en el que el pH de una suspensión espesa se ajusta a 5 o menos y se calienta a 50 °C –

120 °C. La Patente Japonesa 2.747.920, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 02-251.250, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº 2000-5.603, la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº 2000-344.724, la
5 Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº 2000-37.631 y la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº 2000-42.414 desvelan un procedimiento en el que el pH de una suspensión espesa se ajusta a 6 o más y se calienta a 50 °C – 120 °C.

Según se desvela en la Solicitud de Patente Japonesa Examinada,
10 Segunda Publicación nº Sho 58-8.895, en productos químicos, que son producidos por una oxidación o una amoxidación de olefinas, pueden obtenerse magníficos efectos económicos mediante el aumento sólo del 1 % del rendimiento de los mismos. Debido a ello se están realizando investigaciones constantemente para mejorar los catalizadores.

15 Los catalizadores convencionales mejoran gradualmente el rendimiento de los productos de amoxidación diana. Sin embargo, los catalizadores convencionales no consiguen un rendimiento suficiente. Además, un objetivo ha sido el de producir un catalizador que tenga una alta actividad con alto rendimiento y una excelente reproducibilidad, como uno de los problemas
20 serios que deben resolverse.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Como consecuencia de la realización de una investigación diligente, los autores de la presente invención han demostrado que un catalizador que produzca un producto de amoxidación objetivo, que tenga una alta actividad
25 con alto rendimiento y una excelente reproducibilidad, puede producirse concentrando una suspensión espesa que contenga elementos metálicos especificados en condiciones especificadas.

En otras palabras, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un catalizador de lecho fluido de óxido compuesto que contenga
30 molibdeno-bismuto-hierro que es un procedimiento para producir un catalizador de óxido compuesto que contenga componentes (1) molibdeno, (2) bismuto, (3) hierro, (4) níquel, (5) al menos un elemento seleccionado entre litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y talio, y (6) sílice, como componentes esenciales, en el que una suspensión espesa que contenga al menos componentes (1), (2), (3) y
35 (6) sea sometida a un tratamiento de concentración en un intervalo de 50 °C –

120 °C, de manera que la diferencia de concentración de la suspensión espesa entre antes y después del tratamiento de concentración esté en un intervalo del 2 % al 15 % en masa.

FORMAS DE REALIZAR LA INVENCION

5 A continuación se explica en detalle la presente invención.

Con el fin de producir el catalizador de lecho fluido en la presente invención, en un procedimiento para producir un catalizador de óxido compuesto que contiene componentes (1) molibdeno, (2) bismuto, (3) hierro, (4) níquel, (5) al menos un elemento seleccionado entre litio, sodio, potasio
10 rubidio, cesio y talio, y (6) sílice, como componentes esenciales, se somete una suspensión espesa que contiene al menos componentes (1), (2), (3) y (6) a un tratamiento de concentración en un intervalo de 50°C – 120 °C, de manera que la diferencia de concentración de la suspensión espesa entre antes y después del tratamiento de concentración está en un intervalo del 2 % al 15 % en masa.

15 Si alguno de estos requisitos no se satisface, los objetos de la presente invención no pueden alcanzarse.

El tratamiento de concentración denota una etapa en la que una concentración de la suspensión espesa después de un tratamiento de concentración se incrementa por evaporación de la humedad contenida en la
20 suspensión espesa. En el tratamiento de concentración, se ajusta preferentemente una velocidad de evaporación. Con el fin de ajustar la velocidad de evaporación, puede usarse un aparato de reflujo. Además, el tratamiento de concentración puede realizarse también mientras se ajusta la cantidad de evaporación de humedad añadiendo agua.

25 La suspensión espesa, que se somete al tratamiento de concentración, debe contener al menos los componentes (1), (2), (3) y (6). El catalizador, que produce un alto rendimiento de producto de amoxidación, es producido con una excelente reproducibilidad mediante la concentración de la suspensión espesa que contiene los componentes (1), (2), (3) y (6). Por otra parte, no es necesario
30 que la suspensión espesa contenga la cantidad total requerida de estos componentes en el tratamiento de concentración; una parte de cantidad del componente puede añadirse a la suspensión espesa después del tratamiento de concentración.

Los motivos para mejorar el rendimiento de los productos de
35 amoxidación mediante el tratamiento de concentración no están claros. Sin

embargo, se cree que mediante el tratamiento de concentración, se forma un compuesto o un precursor que es adecuado para mejorar la actividad del catalizador. En caso contrario, también se cree que los precipitados en la suspensión espesa se hacen más finos en el avance correcto y que la suspensión espesa se estabiliza. Debido a esto, se cree que un catalizador que

5 tenga propiedades superiores es producido con una buena reproducibilidad.

La temperatura de la suspensión espesa en el tratamiento de concentración está en un intervalo de 50°C – 120 °C, y preferentemente en un intervalo de 90°C – 120 °C. Cuando la temperatura de la suspensión espesa es inferior a 50 °C, existen casos en los que no pueden obtenerse efectos

10 suficientes. Cuando es superior a 120 °C, los efectos pueden obtenerse, pero el sistema usado para el tratamiento de concentración debe presurizarse, y esto no resulta económico. Durante el tratamiento de concentración, la presión puede estar reducida, normal o aumentada. Sin embargo, el tratamiento de concentración se lleva a cabo preferentemente a presión reducida o presión

15 normal. En particular, la presión normal es más preferible económicamente.

La duración del tratamiento de concentración no está limitada en particular. En general, el tratamiento de concentración se lleva a cabo durante 30 minutos o más, y más preferentemente se lleva a cabo durante 1-10 horas.

20 El tratamiento de concentración en el cual la duración supera las 24 horas, no tiene preferentemente eficacia de producción.

La diferencia de concentración de la suspensión espesa entre antes y después del tratamiento de concentración está en un intervalo del 2 % al 15 % en masa, y preferentemente en un intervalo del 3 % al 14 % en masa. La concentración de la suspensión espesa denota la proporción de masa de óxidos estabilizados, que son productos finales cuando los elementos de los componentes contenidos en la suspensión espesa se cambian por óxidos estabilizados, con respecto a la masa total de la suspensión espesa. Cuando la diferencia de concentración de la suspensión espesa antes y después del

25 tratamiento de concentración es inferior al 2 % en masa, no pueden obtenerse efectos suficientes. En cambio, cuando es superior al 15 % en masa, la viscosidad de la suspensión espesa aumenta y existe la posibilidad de que pueda generarse un problema en una etapa de secado por aspersion después del tratamiento de concentración. Debido a esto, la concentración de la suspensión espesa después del tratamiento de concentración está en un

30

35

intervalo del 15 % al 35 % en masa, y preferentemente en un intervalo del 16 % al 30 % en masa.

Las condiciones de la suspensión espesa que se somete al tratamiento de concentración no están limitadas. Sin embargo, es preferible la suspensión espesa en la que el pH se ajusta en un intervalo de 1 – 4. En la suspensión espesa que tiene un pH de 1 – 4, el sol de sílice, que se usa como materia prima de sílice, está en un estado metaestable. Casi la totalidad del sol de sílice está en fase líquida. En procedimientos convencionales para producir el catalizador, existen casos en los que las condiciones de una etapa de secado por aspersión que es necesaria para producir un catalizador que tenga suficiente resistencia de partículas para su uso práctico están limitadas. Sin embargo, según la presente invención, cuando se usa una suspensión espesa que tiene un pH de 1 – 4, mediante realización del tratamiento de concentración, no sólo se mejora el rendimiento de los productos de amoxidación, sino que también se mejora la resistencia de partículas. Por tanto, en la presente invención, la restricción a condiciones de una etapa de secado por aspersión se reduce, y mejora la productividad del catalizador.

Los motivos para mejorar la resistencia de partículas mediante el tratamiento de concentración no están claros. Sin embargo, se cree que mediante el tratamiento de concentración, se facilita el crecimiento cristalino de la sílice o una formación de reticulación en la sílice.

Cuando el pH de la suspensión espesa es relativamente bajo, puede adoptarse un procedimiento desvelado en la Patente Japonesa 2.640.356. En cambio, cuando el pH de la suspensión espesa es relativamente alto, puede adoptarse un procedimiento desvelado en la Patente Japonesa 2.747.920. Además, con el fin de evitar la gelificación de la suspensión espesa, puede añadirse un agente de quelación, como ácido etilendiamintetraacético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico y similares en la suspensión espesa según se desvela en la Patente Japonesa 2.747.920. Cuando se añade una pequeña cantidad del agente de quelación a la suspensión espesa que tiene un pH relativamente bajo como, por ejemplo, 1 – 3, a veces se obtienen los efectos para prevenir la gelificación de la suspensión espesa.

La composición del catalizador, que es producido por la presente invención, contiene los componentes (1) molibdeno, (2) bismuto, (3) hierro, (4)

níquel, (5) al menos un elemento seleccionado entre litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y talio, y (6) sílice, como componentes esenciales. En particular, el procedimiento de la presente invención se usa para producir el catalizador representado por la siguiente fórmula:



En la fórmula, Mo, Bi, Fe, Ni y (FeSb) denotan molibdeno, bismuto, hierro, níquel y antimonio de hierro. F denota al menos un elemento seleccionado entre itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, aluminio y galio. G denota al menos un elemento seleccionado entre magnesio, calcio, estroncio, bario, cromo, manganeso, cobalto, cobre, cinc y cadmio. H denota al menos un elemento seleccionado entre titanio, circonio, vanadio, niobio, tantalio, tungsteno, germanio, estaño, plomo y antimonio. M denota al menos un elemento seleccionado entre rutenio, rodio, paladio, renio, osmio, iridio, platino y plata. X denota al menos un elemento seleccionado entre boro, fósforo y telurio. Y denota al menos un elemento seleccionado entre litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y talio. O denota oxígeno. SiO₂ denota sílice. Los símbolos a, b, c, d, e, f, g, h, m, x, y, i y j denotan la proporción atómica. Cuando la proporción atómica de Mo es 10, a está en un intervalo de 0,2 – 1,5, y preferentemente en un intervalo de 0,3 – 1,2; b está en un intervalo de 0,7-15, y preferentemente en un intervalo de 0,8 – 13; c está en un intervalo de 3 – 12, y preferentemente en un intervalo de 4 – 10; d está en un intervalo de 0,8 – 2, y preferentemente en un intervalo de 0,9 – 1,5; e está en un intervalo de 0 – 20; f está en un intervalo de 0,1 – 1,5, y preferentemente en un intervalo de 0,2 – 1,4; g está en un intervalo de 0 – 3; h está en un intervalo de 0 – 5; m está en un intervalo de 0 – 1,0; x está en un intervalo de 0 – 3; y está en un intervalo de 0,05 – 1,5, y preferentemente en un intervalo de 0,08 – 1,2; i es el número de elementos de oxígeno en óxidos metálicos, que se forman combinando estos elementos; y j está en un intervalo de 20 – 200, y preferentemente en un intervalo de 30 – 150.

30 Las materias primas de estos elementos contenidas en el catalizador no están limitadas. Por ejemplo, la materia prima del componente de molibdeno contiene óxidos de molibdeno como trióxido de molibdeno; ácido molíbdico y sal de ácido molíbdico como paramolibdato de amonio y metamolibdato de amonio; heteropoliácido que contiene molibdeno, como ácido fosfomolíbdico y
35 ácido silicomolíbdico y sal del heteropoliácido del mismo.

La materia prima del componente de bismuto incluye, por ejemplo, sales de bismuto, como nitrato de bismuto, carbonato de bismuto, sulfato de bismuto, acetato de bismuto; trióxido de bismuto; bismuto metálico, y similares. Estas materias primas de componente de bismuto pueden usarse como un sólido tal
5 cual, una solución acuosa, una solución de nitrato o una suspensión espesa que contiene un compuesto de bismuto, que se produce a partir de la solución acuosa o la solución de nitrato. Sin embargo, como materia prima del componente de bismuto se usan preferentemente nitratos de bismuto, una
10 solución que contiene nitratos de bismuto y una suspensión espesa producida a partir de la solución.

La materia prima del componente de hierro incluye, por ejemplo, óxido ferroso, óxido férrico, tetraóxido de trihierro, nitrato ferroso, nitrato férrico, sulfato de hierro, cloruro de hierro, sal de ácido orgánico de hierro, hidróxido de
15 hierro, y similares, además de una solución que es producida por disolución de hierro metálico en ácido nítrico caliente.

La materia prima del componente de níquel incluye, por ejemplo, nitrato de níquel, hidróxido de níquel, óxido de níquel, y similares.

La materia prima del componente de sílice incluye, por ejemplo, sol de sílice, sílice húmeda, y similares. Sin embargo, se usa convenientemente sol de
20 sílice. En general, la materia prima de los otros elementos incluye óxidos, y nitratos, carbonatos, sales de ácidos orgánicos, hidróxidos, y mezclas de los mismos, que se cambian a óxidos por calcinación.

Cuando el antimoniato de hierro está contenido en el catalizador, es preferible preparar antimoniato de hierro y mezclarlo con molibdeno y otros
25 componentes, y con ello se produce una suspensión espesa. El antimoniato de hierro está representado por la fórmula química FeSbO_4 , según se desvela en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 04-118.051 y Hei 10-231.125. La presencia de antimoniato de hierro puede confirmarse mediante un análisis de difracción de rayos X. Se han sugerido
30 muchos procedimientos para producir el antimoniato de hierro. Por ejemplo, el procedimiento puede seleccionarse entre los procedimientos desvelados en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 04-118.051 y Hei 10-231.125. El antimoniato de hierro puede contener una pequeña cantidad de elementos distintos de antimonio y hierro. La presencia
35 del antimoniato de hierro mejora la selectividad de productos de amoxidación y

las propiedades del catalizador de lecho fluido.

La suspensión espesa producida por el tratamiento de concentración en la presente invención se cambia al catalizador de lecho fluido objetivo mediante secado por aspersión y calcinación.

5 Un secador por aspersión usado para el secado por aspersión de la suspensión espesa producido por estos procedimientos incluye, por ejemplo, secadores por aspersión de tipo disco rotatorio corriente y secadores por aspersión de tipo boquilla corriente, y similares. El catalizador que tiene un diámetro de partículas objetivo, que es adecuado para un catalizador de lecho
10 fluido, se produce ajustando las condiciones del secado por aspersión. Después del secado, el producto secado se somete a calcinación a 200 °C – 500 °C, y posteriormente se somete a calcinación a 500 °C – 700 °C durante 0,1 – 20 horas. La calcinación se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera gaseosa que contiene oxígeno. La calcinación se lleva a cabo
15 convenientemente en aire, pero puede llevarse a cabo en un gas mezclado que contenga oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono gaseoso, vapor de agua y similares. Para la calcinación pueden usarse hornos de caja, calcinadores de túnel, calcinadores de rotación, calcinadores de lecho fluidizado, y similares. Entre ellos, se usan preferentemente calcinadores de lecho fluidizado.

20 El diámetro de partícula del catalizador de lecho fluido producido por estos procedimientos está en un intervalo de 5 μm – 200 μm , y preferentemente en un intervalo de 10 μm – 150 μm .

El catalizador producido por la presente invención puede usarse para una amoxidación de compuestos orgánicos. El compuesto orgánico usado para
25 una amoxidación que use el catalizador producido por la presente invención incluye, por ejemplo, olefinas, alcoholes, éteres, compuestos aromáticos, compuestos heteroaromáticos, y similares. Específicamente, el compuesto orgánico incluye, por ejemplo, propileno, isobuteno, metanol, etanol, terc-butanol, terc-butiléter metílico, tolueno, xileno, picolina, quinaldina, y similares.
30 En particular, se obtienen resultados preferibles si el catalizador producido por la presente invención se usa para una amoxidación de propileno, isobuteno, metanol y terc-butanol.

En general, la amoxidación se lleva a cabo en condiciones en las que la relación molar entre el compuesto orgánico en bruto / amoniaco / aire es 1 / 0,9
35 – 3 / 8 – 12, y la temperatura de reacción está en un intervalo de 370 °C – 500

°C, y la presión de reacción está en un intervalo de presión normal a 500 kPa. El tiempo de contacto aparente está en un intervalo de 0,1 – 20 segundos. El aire se usa convenientemente como fuente de oxígeno, pero también se usa aire que está diluido con vapor de agua, nitrógeno, dióxido de carbono gaseoso, hidrocarburos saturados, y similares. Además, se usa también aire enriquecido con oxígeno.

Cuando el catalizador de lecho fluido que tiene una estructura catalítica estable, que es producido por la presente invención, se usa sucesivamente para la amoxidación, el componente de molibdeno se dispersa, y el rendimiento de productos de amoxidación disminuye. La temperatura de reacción de la amoxidación que usa el catalizador de lecho fluido es superior a 400 °C. Es imposible prevenir la dispersión del componente de molibdeno durante la reacción de amoxidación. Como un procedimiento para mantener las propiedades de un catalizador durante un tiempo largo, se ha sugerido un procedimiento en el que se añade un componente de molibdeno al catalizador durante la reacción en la Solicitud de Patente Japonesa Examinada, Segunda Publicación nº Sho 58-57.422, en el documento DE-3.311.521-C2 y en el documento WO-97/33.863.

En la presente invención, con el fin de mantener un alto rendimiento de los productos de amoxidación durante un tiempo prolongado, es preferible añadir un componente de molibdeno durante una reacción de amoxidación. El componente de molibdeno que se añade al catalizador durante la reacción incluye, por ejemplo, molibdeno metálico, trióxido de molibdeno, ácido molíbdico, dimolibdato de amonio, paramolibdato de amonio, octamolibdato de amonio, dodecamolibdato de amonio, ácido fosfomolíbdico, y similares. Estos componentes de molibdeno pueden usarse como gas o como líquido. Sin embargo, en la práctica, se usa el componente de molibdeno en un estado sólido. Además, estos componentes de molibdeno pueden apoyarse con materiales inactivados o el catalizador. En particular, es eficaz un procedimiento, en el que el componente de molibdeno está enriquecido en el catalizador. Dado que este procedimiento tiene una excelente eficacia de uso, y evita la generación de los problemas debidos a un depósito de óxido de molibdeno en el sistema de reacción, este procedimiento es preferible. Puede adoptarse un procedimiento para producir catalizador enriquecido con molibdeno desvelado en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada

Primera Publicación nº Hei 11-33.400 y similares.

El componente de molibdeno se añade sucesiva o intermitentemente en un reactor. El tiempo de adición y la cantidad añadida pueden determinarse dependiendo del progreso de la reacción. Sin embargo, la cantidad añadida del
 5 componente de molibdeno en un momento dado está preferentemente en un intervalo del 0,05 % al 2 % en masa con respecto al 100 % en masa del catalizador, que ya ha sido añadido. Cuando se añade una cantidad en exceso del componente de molibdeno en un momento dado, el componente de molibdeno se dispersa al exterior del sistema de reacción, y se desperdicia.
 10 Además, se deposita una cantidad en exceso del componente de molibdeno en el reactor, y esto puede conducir a problemas en el funcionamiento del reactor.

A continuación se explicará la presente invención con Ejemplos y **Ejemplos comparativos.**

Prueba de actividad del catalizador

15 Se llevó a cabo una prueba de actividad del catalizador usando una amoxidación de propileno del modo siguiente. Los resultados de la prueba de actividad se muestran en las Tablas 1 – 3 y 1 – 4 más adelante.

Se llenó el catalizador en un reactor de lecho fluido que comprendía una parte fluidizada de catalizador que tenía un diámetro interno de 25 mm y una
 20 altura de 400 mm. Después de esto, se introdujo una mezcla gaseosa que contenía propileno, amoniaco, aire y vapor de agua (la relación molar de mezclado de propileno / amoniaco / aire / vapor de agua es 1 / 1,2 / 9,5 / 0,5) en el reactor de lecho fluido de manera que la velocidad lineal del gas era de 4,5 cm/seg. La presión de reacción se ajustó a 200 kPa.

25 Durante la reacción, se añadió un catalizador en el que el componente de molibdeno estaba enriquecido, de manera que del 0,1 % al 0,2 % en masa de molibdeno contenido en el catalizador añadido con respecto al 100 % en masa del catalizador llenado se añadió en intervalos de 100 – 500 horas.

Tiempo de contacto (seg) = Volumen del catalizador (ml) basado en
 30 densidad aparente global / Velocidad de flujo del gas (ml/seg) convertido por las condiciones de reacción

Rendimiento (%) de acrilonitrilo = Número molar de acrilonitrilo producido / Número molar de propileno suministrado x 100

Prueba de resistencia del catalizador

35 Se midió la resistencia de las partículas del catalizador producidas en los

Ejemplos y los Ejemplos comparativos según un procedimiento desvelado en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Primera Publicación nº Hei 9-70.542 del modo siguiente, y la resistencia de las partículas del catalizador se muestra en las Tablas 1-3 y 1-4 más adelante como una resistencia a la
5 compresión (N/partícula).

Dispositivo de uso: Shimazu MCTM-200 (comercializado por Shimazu Corporation)

Elemento de presión: elemento de presión superior, que está hecho de diamante y que tiene una superficie de extremo plana que tiene un diámetro de
10 500 μm , y una placa de presión inferior, que está hecha de SUS

Relación de presión: $7,06 \times 10^{-3}$ N/seg

Muestra: catalizador que tiene un diámetro de partícula de 45 μm – 50
 μm

El catalizador que tiene un diámetro de partícula de 45 μm – 50 μm se
15 preparó por cribado usando cribas de precisión Micro-Mesh® comercializadas por Buckbee-Mears St. Paul Company. Como muestras se usaron treinta partículas, que se seleccionaron aleatoriamente a partir de partículas que tenían un diámetro de 45 μm – 50 μm . La resistencia media a la compresión de las treinta partículas era la resistencia a la compresión de la muestra.

20 Ejemplo 1

Se produjo un catalizador de lecho fluido cuya composición está representada por Mo₁₀ Bi_{0,4} Fe_{1,2} Ni_{6,0} Ce_{0,3} Cr_{0,8} P_{0,1} B_{0,1} K_{0,2} O_i (SiO₂)₃₅ (i, que es la proporción atómica de oxígeno, se determina dependiendo de la valencia de otros elementos y, por tanto, en lo sucesivo la
25 proporción atómica de oxígeno se omitirá) mediante los procedimientos siguientes.

Se disolvieron 409,4 g de paramolibdato de amonio en 300 g de agua pura. Después de esto, se añadieron además 2,7 g de ácido fosfórico al 85 % y 0,5 g de anhídrido bórico. Se mezcló una solución, en la que se añadieron 45,0
30 g de nitrato de bismuto, 4,7 g de nitrato de potasio, 404,7 g de nitrato de níquel, 74,2 g de nitrato de cromo, 30,2 g de nitrato de cerio y 25,0 g de ácido cítrico a 270 g de ácido nítrico al 3,3 %, con la solución preparada. Después de esto, se añadieron también 2.438,6 g de sol de sílice al 20 %. Se preparó una solución, en la que se disolvieron 112,4 g de nitrato de hierro y 25,0 g de ácido cítrico en
35 270 g de agua pura, y esta solución también se añadió. Mientras se agitaba la

suspensión espesa preparada, se añadió amoníaco acuoso al 15 % para ajustar el pH de la suspensión espesa a un pH de 2,0. La concentración de la suspensión espesa en este momento era del 21,1 % en masa. Se concentró esta suspensión espesa a 102 °C durante 7 horas de manera que la
5 concentración de la suspensión espesa era del 28,8 % en masa.

Se secó por aspersion la suspensión espesa concentrada usando un secador por aspersion de tipo disco rotatorio en el que la temperatura de entrada era de 330 °C y la temperatura de salida era de 160 °C. Después, las partículas secas se trataron por calor a 250 °C durante 2 horas y a 400 °C
10 durante 2 horas, y a continuación estas partículas fueron finalmente calcinadas a 650 °C durante 3 horas.

Ejemplo 2

Se preparó un catalizador de lecho fluido de manera idéntica a la del Ejemplo 1, con la salvedad de que la composición del catalizador de lecho fluido preparado estaba representada por Mo₁₀ Bi_{0,5} Fe_{1,1} Ni_{4,0} Ce_{0,4} La_{0,2}
15 Cr_{1,0} Co_{2,0} P_{0,2} B_{0,2} K_{0,2} Si₃₅ y las partículas preparadas se calcinaron en las condiciones que se muestran en la Tabla 1-3. Por otra parte, se usaron nitratos de La y Co como materia prima de La y Co y se añadieron después a nitrato de níquel.

20 Ejemplo 3

Se preparó un catalizador de lecho fluido de manera idéntica a la del Ejemplo 1, con la salvedad de que la composición del catalizador de lecho fluido preparado estaba representada por Mo₁₀ Bi_{0,5} Fe_{1,3} Ni_{5,0} Ce_{0,3} Cr_{0,6}
25 Mg_{1,0} Zr_{0,2} K_{0,2} Si₃₅ y las partículas preparadas se calcinaron en las condiciones que se muestran en la Tabla 1-3. Por otra parte, se usaron nitratos de Mg y Zr como materia prima de Mg y Zr y se añadieron después a nitrato de níquel.

Ejemplo 4

Se preparó un catalizador de lecho fluido de manera idéntica a la del
30 Ejemplo 1, con la salvedad de que la composición del catalizador de lecho fluido preparado estaba representada por Mo₁₀ Bi_{0,3} Fe_{1,1} Ni_{6,0} Ce_{0,2} Pr_{0,1} Cr_{0,8} Zn_{0,2} P_{0,3} K_{0,1} Rb_{0,1} Si₄₀ y las partículas preparadas se calcinaron en las condiciones que se muestran en la Tabla 1-3. Por otra parte, se usaron nitratos de Pr, Zn y Rb como materia prima de Pr, Zn y Rb y se añadieron
35 después a nitrato de níquel.

Ejemplo 5

Se preparó un catalizador de lecho fluido de manera idéntica a la del Ejemplo 1, con la salvedad de que la composición del catalizador de lecho fluido preparado estaba representada por Mo₁₀ Bi_{0,4} Fe_{0,9} Ni_{5,5} Ce_{0,4} Cr_{1,2} Mn_{0,4} W_{0,4} Pd_{0,01} P_{0,2} B_{0,2} K_{0,2} Si₃₅ y las partículas preparadas se calcinaron en las condiciones que se muestran en la Tabla 1 – 3. Por otra parte, se usaron nitratos de Mn y Pd como materia prima de Mn y Pd y se añadieron después a nitrato de níquel. Se usó paratungstato de amonio como materia prima de W y se añadió después a paramolibdato de amonio.

10 Ejemplo 6

Se produjo un catalizador de lecho fluido cuya composición está representada por Mo₁₀ Bi_{0,4} Fe_{1,2} Ni_{6,0} (FeSb_{1,1})₃ Ce_{0,3} Cr_{0,8} P_{0,1} B_{0,1} K_{0,2} Si₃₅, mediante los procedimientos siguientes.

Se disolvieron 348,9 g de paramolibdato de amonio en 300 g de agua pura. Después de esto, se añadieron además 2,3 g de ácido fosfórico al 85 % y 0,4 g de anhídrido bórico. Una solución, en la que 38,4 g de nitrato de bismuto, 4,0 g de nitrato de potasio, 344,9 g de nitrato de níquel, 63,3 g de nitrato de cromo, 25,7 g de nitrato de cerio y 25,0 g de ácido cítrico se añadieron a 270 g de ácido nítrico al 3,3 %, se mezcló con la solución preparada. Después de esto, se añadieron también 2.078,6 g de sol de sílice al 20 %. Se preparó una solución, en la que 95,8 g de nitrato de hierro y 25,0 g de ácido cítrico se disolvieron en 270 g de agua pura, y esta solución también se añadió. Mientras se agitaba la suspensión espesa preparada, se añadió amoniaco acuoso al 15 % para ajustar el pH de la suspensión espesa a un pH de 2,3. La concentración de la suspensión espesa en este momento era del 21,1 % en masa. Se concentró esta suspensión espesa a 102 °C durante 7 horas de manera que la concentración de la suspensión espesa era del 28,8 % en masa. Después de esto, se añadieron 369,1 g de suspensión espesa de antimonio de hierro al 40 %.

30 Se secó por aspersión la suspensión espesa concentrada usando un secador por aspersión de tipo disco rotatorio, y la temperatura de entrada era de 330 °C y la temperatura de salida era de 160 °C. Después, las partículas secas se trataron por calor a 250 °C durante 2 horas y a 400 °C durante 2 horas, estas partículas fueron finalmente calcinadas a 650 °C durante 3 horas.

35 Ejemplo 7

Se produjo un catalizador de lecho fluido cuya composición es idéntica a la composición del catalizador de lecho fluido del Ejemplo 3 mediante los procedimientos siguientes.

Se disolvieron 409,8 g de paramolibdato de amonio en 2.000 g de agua pura. Con la solución preparada se mezcló una solución, en la que 56,3 g de nitrato de bismuto, 4,7 g de nitrato de potasio, 337,6 g de nitrato de níquel, 55,7 g de nitrato de cromo, 30,2 g de nitrato de cerio, 59,5 g de nitrato de magnesio, 12,4 g de nitrato de circonio y 25,0 g de ácido cítrico se añadieron a 270 g de ácido nítrico al 3,3 %. Después de esto, se añadieron también 2.441,0 g de sol de sílice al 20 %. Se preparó una solución, en la que 121,9 g de nitrato de hierro y 25,0 g de ácido cítrico se disolvieron en 270 g de agua pura, y esta solución también se añadió. Mientras se agitaba la suspensión espesa preparada, se añadió amoniaco acuoso al 15 % para ajustar el pH de la suspensión espesa a un pH de 2. La concentración de la suspensión espesa en este momento era del 14,7 % en masa. Se concentró esta suspensión espesa a 102 °C durante 2 horas de manera que la concentración de la suspensión espesa era del 21,1 % en masa.

Se secó por aspersion la suspensión espesa concentrada usando un secador por aspersion de tipo disco rotatorio, y la temperatura de entrada era de 330 °C y la temperatura de salida era de 160 °C. Después, las partículas secas se trataron por calor a 250 °C durante 2 horas y a 400 °C durante 2 horas, estas partículas fueron finalmente calcinadas a 650 °C durante 3 horas.

Ejemplo 8

Se produjo un catalizador de lecho fluido cuya composición es idéntica a la composición del catalizador de lecho fluido del Ejemplo 1 mediante los procedimientos siguientes.

Se disolvieron 409,4 g de paramolibdato de amonio en 3.000 g de agua pura. Después de esto, se añadieron además 2,7 g de ácido fosfórico al 85 % y 0,5 g de anhídrido bórico. Con la solución preparada se mezcló una solución, en la que 45,0 g de nitrato de bismuto, 4,7 g de nitrato de potasio, 404,7 g de nitrato de níquel, 74,2 g de nitrato de cromo, 30,2 g de nitrato de cerio y 25,0 g de ácido cítrico se añadieron a 270 g de ácido nítrico al 3,3 %. Después de esto, se añadieron también 2.438,6 g de sol de sílice al 20 %. Mientras se agitaba la suspensión espesa preparada, se añadió amoniaco acuoso al 15 % para ajustar el pH de la suspensión espesa a un pH de 5,0. Esta suspensión

espesa se calentó a 99 °C durante 1,5 horas. Se preparó una solución, en la que 112,4 g de nitrato de hierro y 25,0 g de ácido cítrico se disolvieron en 270 g de agua pura, y esta solución también se añadió. La concentración de la suspensión espesa en este momento era del 13,0 % en masa y el pH de la misma era 4,8. Se concentró esta suspensión espesa a 102 °C durante 4 horas de manera que la concentración de la suspensión espesa era del 22,4 % en masa.

Se secó por aspersión la suspensión espesa concentrada usando un secador por aspersión de tipo disco rotatorio, y la temperatura de entrada era de 330 °C y la temperatura de salida era de 160 °C. Después, las partículas secas se trataron por calor a 250 °C durante 2 horas y a 400 °C durante 2 horas, estas partículas fueron finalmente calcinadas a 640 °C durante 3 horas.

Ejemplo 9

Se produjo un catalizador de lecho fluido cuya composición está representada por Mo₁₀ Bi_{0,6} Fe_{0,7} Ni_{7,0} (FeSb_{1,1})_{4,5} Ce_{0,5} P_{0,2} B_{0,2} Te_{0,25} K_{0,6} Si 40 mediante los procedimientos siguientes.

Se disolvieron 180,6 g de paramolibdato de amonio en 1.200 g de agua pura. Después de esto, se añadieron también 3,9 g de ácido fosfórico al 85 % y 2.049,1 g de sol de sílice al 20 %, en ese orden. Con la solución preparada se mezcló una solución, en la que 347,1 g de nitrato de níquel, 37,0 g de nitrato de cerio, 10,3 g de nitrato de potasio, 25 g de ácido cítrico y 49,6 g de nitrato de bismuto se añadieron a 270 g de ácido nítrico al 3,3 %. Mientras se agitaba la suspensión espesa preparada, se añadió amoniaco acuoso al 15 % para ajustar el pH de la suspensión espesa a un pH de 7,7. A continuación, la suspensión espesa se sometió a un tratamiento por calor en el que la suspensión espesa se sometió a reflujo a 99 °C durante 1,5 horas.

Se añadieron 5,4 g de telurio metálico, 4,5 g de paramolibdato de amonio y 20 g de peróxido de hidrógeno a 250 g de agua, y se disolvieron en agua por agitación a 95 °C – 100 °C. Esta solución preparada se enfrió a temperatura ambiente y se disolvieron 25 g de ácido cítrico y 48,2 g de nitrato de hierro en la solución. Mientras la solución preparada se agitaba, se añadió amoniaco acuoso al 15 % para ajustar el pH de la suspensión espesa a un pH de 9,2. Se añadieron 115,9 g de paramolibdato de amonio poco a poco y se disolvió en la solución. Después de esto, el pH de la solución se ajustó a 7 añadiendo amoniaco acuoso.

Esta solución se mezcló en la suspensión espesa preparada, y se añadieron además 480,8 g de suspensión espesa de antimonio de hierro al 40 %. La concentración de la suspensión espesa en este momento era del 13,8 % en masa y el pH de la misma era 7,2. Se concentró esta suspensión espesa a 102 °C durante 5,5 horas de manera que la concentración de la suspensión espesa era del 17,2 % en masa.

Se secó por aspersion la suspensión espesa concentrada usando un secador por aspersion de tipo disco rotatorio, y la temperatura de entrada era de 330 °C y la temperatura de salida era de 160 °C. Después, las partículas secas se trataron por calor a 250 °C durante 2 horas y a 400 °C durante 2 horas, estas partículas fueron finalmente calcinadas a 580 °C durante 3 horas.

Ejemplo 10

Se produjo un catalizador de lecho fluido cuya composición es idéntica a la composición del catalizador de lecho fluido del Ejemplo 1 mediante los procedimientos siguientes.

Se disolvieron 409,4 g de paramolibdato de amonio en 3.000 g de agua pura. Después de esto, se añadieron también 2,7 g de ácido fosfórico al 85 % y 0,5 g de anhídrido bórico. Con la solución preparada se mezcló una solución, en la que 45,0 g de nitrato de bismuto, 4,7 g de nitrato de potasio, 404,7 g de nitrato de níquel, 74,2 g de nitrato de cromo, 30,2 g de nitrato de cerio y 25,0 g de ácido cítrico se añadieron a 270 g de ácido nítrico al 3,3 %. Después de esto, se añadieron además 2.438,6 g de sol de sílice al 20 %. Se preparó otra solución, en la que se disolvieron 112,4 g de nitrato de hierro y 25,0 g de ácido cítrico en 270 g de agua pura, y esta solución también se añadió. Mientras se agitaba la suspensión espesa preparada, se añadió amoníaco acuoso al 15 % para ajustar el pH de la suspensión espesa a un pH de 3,0. Esta suspensión espesa se calentó a 99 °C durante 1,5 horas. La concentración de la suspensión espesa era en este momento del 12,5 % en masa. Se concentró esta suspensión espesa a 102 °C durante 4 horas de manera que la concentración de la suspensión espesa era del 22,1 % en masa.

Se secó por aspersion la suspensión espesa concentrada usando un secador por aspersion de tipo disco rotatorio, y la temperatura de entrada era de 330 °C y la temperatura de salida era de 160 °C. Después, las partículas secas se trataron por calor a 250 °C durante 2 horas y a 400 °C durante 2 horas, estas partículas fueron finalmente calcinadas a 650 °C durante 3 horas.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un catalizador de lecho fluido comparativo de una manera idéntica a la del Ejemplo 1, con la salvedad de que el tratamiento de concentración durante 7 horas no se llevó a cabo y de que las partículas preparadas se calcinaron en las condiciones que se muestran en la Tabla 1 – 4.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un catalizador de lecho fluido comparativo que tenía una composición idéntica a la del Ejemplo 3 de una manera idéntica a la del Ejemplo 7, con la salvedad de que se llevó a cabo tratamiento por calor a 99 °C durante 2 horas en lugar de tratamiento de concentración y de que las partículas preparadas se calcinaron en las condiciones que se muestran en la Tabla 1 – 4.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un catalizador de lecho fluido comparativo que tenía una composición idéntica a la del Ejemplo 6 de una manera idéntica a la del Ejemplo 6, con la salvedad de que el tratamiento de concentración durante 7 horas no se llevó a cabo y de que las partículas preparadas se calcinaron en las condiciones que se muestran en la Tabla 1 – 4.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un catalizador de lecho fluido comparativo que tenía una composición idéntica a la del Ejemplo 1 de una manera idéntica a la del Ejemplo 8, con la salvedad de que la solución que contenía nitrato de hierro y ácido cítrico se añadió a la suspensión espesa después del tratamiento de concentración y de que las partículas preparadas se calcinaron en las condiciones que se muestran en la Tabla 1 – 4.

La amoxidación de propileno se llevó a cabo en las condiciones explicadas anteriormente usando los catalizadores preparados en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos.

Los resultados se muestran en las Tablas que se ofrecen a continuación.

Tabla 1 – 1

	Mo	Bi	Fe	Ni	FeSb		F	G	H	M	X			Y	SiO ₂
					Fe	Sb					P	B	K		
1	10	0,4	1,2	6,0			Ce 0,3	Cr 0,8				P 0,1	B 0,1	K 0,2	35
2	10	0,5	1,1	4,0			Ce 0,4 La 0,2	Cr 1,0 Co 2,0				P 0,2	B 0,2	K 0,2	35
3	10	0,5	1,3	5,0			Ce 0,3	Cr 0,6 Mg 1,0	Zr 0,2					K 0,2	35
4	10	0,3	1,1	6,0			Ce 0,2 Pr 0,1	Cr 0,8 Zn 0,2				P 0,3		K 0,1 Rb 0,1	40
5	10	0,4	0,9	5,5			Ce 0,4	Cr 1,2 Mn 0,4	W 0,4	Pd 0,01		P 0,2	B 0,2	K 0,2	35
6	10	0,4	1,2	6,0	3,0	3,3	Ce 0,3	Cr 0,8				P 0,1	B 0,1	K 0,2	35
7	10	0,5	1,3	5,0			Ce 0,3	Cr 0,6 Mg 1,0	Zr 0,2					K 0,2	35
8	10	0,4	1,2	6,0			Ce 0,3	Cr 0,8				P 0,1	B 0,1	K 0,2	35
9	10	0,6	0,7	7,0	4,5	5	Ce 0,5					P 0,2	B 0,2 Te 0,25	K 0,6	40
10	10	0,4	1,2	6,0			Ce 0,3	Cr 0,8				P 0,1	B 0,1	K 0,2	35

Ejemplo

Tabla 1 – 2

	Mo	Bi	Fe	Ni	FeSb		F	G	H	M	X		Y	SiO ₂	
					Fe	Sb					P	B			
1	10	0,4	1,2	6,0			Ce	Cr				P	B	K	35
							0,3	0,8		0,1	0,1	0,2			
2	10	0,5	1,3	5,0			Ce	Cr	Zr					K	35
							0,3	0,6	Mg	0,2	0,2				
3	10	0,4	1,2	6,0	3,0	3,3	Ce	Cr				P	B	K	35
							0,3	0,8		0,1	0,1	0,2			
4	10	0,4	1,2	6,0			Ce	Cr				P	B	K	35
							0,3	0,8		0,1	0,1	0,2			

Ejemplo comparativo

Tabla 1 – 3

	Tratamiento de concentración				Temperatura de cocción [°C]	Tiempo de contacto [seg]	Rendimiento de acrilonitrilo [%]			Resistencia a la compresión x 10 ⁻³ [N/partícula]
	pH antes de tratamiento de concentración	Concentración antes de tratamiento de concentración [%]	Concentración después de tratamiento de concentración [%]	Tiempo de tratamiento de concentración [horas]			50	500	1.000	
1	2,2	21,1	28,8	7,0	650	2,4	82,9	82,9	83,0	150
2	2,5	21,1	28,7	7,0	650	2,3	82,6	82,6	82,5	150
3	2,3	21,0	28,6	7,0	640	2,4	82,8	82,6	82,7	135
4	1,8	21,1	28,7	7,0	660	2,1	82,5	82,6	82,5	140
5	2,0	21,0	28,7	7,0	650	2,3	82,6	82,4	82,3	145
6	2,3	21,1	28,7	7,0	650	2,2	83,1	83,0	83,1	160
7	2,0	14,7	21,1	2,0	640	2,7	82,5	82,3	82,3	120
8	2,3	12,6	22,0	4,0	640	2,3	82,8	82,6	82,6	155
9	7,2	13,8	17,2	5,5	580	2,3	83,1	82,9	82,7	195
10	3,0	12,5	22,1	4,0	650	2,4	82,7	82,6	82,6	145

Ejemplos comparativos

Tabla 1 – 4

	Tratamiento de concentración				Temperatura de cocción [°C]	Tiempo de contacto [seg]	Rendimiento de acrilonitrilo [%]			Resistencia a la compresión x 10 ⁻³ [N/partícula]
	pH antes de tratamiento de concentración	Concentración antes de tratamiento de concentración [%]	Concentración después de tratamiento de concentración [%]	Tiempo de tratamiento de concentración [horas]			50	500	1.000	
1	-	sin concentración 21,1	sin concentración 21,1	0,0	630	3,3	81,6	81,4	81,1	80
2	-	sin concentración 14,7	sin concentración 14,7	calentamiento 2,0	640	3,1	81,5	81,5	81,3	100
3	-	sin concentración 21,1	sin concentración 21,1	0,0	630	2,5	82,0	81,7	81,6	85
4	4,8	13,0	22,4	4,0	640	2,4	81,8	81,7	81,8	90

Ejemplos

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

El procedimiento de producción de la presente invención puede producir un catalizador de lecho fluido de óxido compuesto que contiene molibdeno-bismuto-hierro con una excelente reproducibilidad. El catalizador de lecho fluido

5 de óxido compuesto que contiene molibdeno-bismuto-hierro producido por la presente invención tiene una alta actividad y esto produce el producto de amoxidación diana con alto rendimiento. Por ejemplo, usando el catalizador de lecho fluido de óxido compuesto que contiene molibdeno-bismuto-hierro producido por la presente invención en una amoxidación de propileno, puede

10 obtenerse acrilonitrilo con un alto rendimiento.

REIVINDICACIÓN

1. Un procedimiento para producir un catalizador de lecho fluido de óxido compuesto que contiene molibdeno-bismuto-hierro que es un procedimiento
 5 para producir un catalizador de óxido compuesto que contiene componentes (1) molibdeno, (2) bismuto, (3) hierro, (4) níquel, (5) al menos un elemento seleccionado entre litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y talio, y (6) sílice, como componentes esenciales,

10 en el que el catalizador de óxido compuesto de lecho fluido tiene una composición representada por



15 en la fórmula, Mo, Bi, Fe, Ni y (FeSbd) denotan molibdeno, bismuto, hierro, níquel y antimoniato de hierro; F denota al menos un elemento seleccionado entre itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, aluminio y galio; G denota al menos un elemento seleccionado entre magnesio, calcio, estroncio, bario, cromo, manganeso, cobalto, cobre, cinc y cadmio; H
 20 denota al menos un elemento seleccionado entre titanio, circonio, vanadio, niobio, tantalio, tungsteno, germanio, estaño, plomo y antimonio; M denota al menos un elemento seleccionado entre rutenio, rodio, paladio, renio, osmio, iridio, platino y plata; X denota al menos un elemento seleccionado entre boro, fósforo y telurio; Y denota al menos un elemento seleccionado entre litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y talio; O denota oxígeno; SiO₂ denota sílice; los
 25 símbolos a, b, c, d, e, f, g, h, m, x, y, i y j denotan proporción atómica; cuando la proporción atómica de Mo es 10, a está en un intervalo de 0,2 – 1,5, b está en un intervalo de 0,7 – 15, c está en un intervalo de 3 – 12, d está en un intervalo de 0,8 – 2, e está en un intervalo de 0 – 20, f está en un intervalo de 0,1 – 1,5, g está en un intervalo de 0 – 5, h está en un intervalo de 0 – 3, m está en un intervalo de 0 – 1,0, x está en un intervalo de 0 – 3, y está en un intervalo de 0,05 – 1,5, i es el número de elementos de oxígeno en óxidos metálicos, que se
 30 forman mediante combinación de estos elementos; y j está en un intervalo de 20 – 200,

35 en el que una suspensión espesa que contiene al menos componentes (1), (2), (3) y (6) está concentrada en un intervalo de 50 °C – 120 °C, de manera que la diferencia de concentración de la suspensión espesa entre antes y después del tratamiento de concentración está en un intervalo del 2 %

al 15 % en masa;

la concentración de la suspensión espesa después del tratamiento de concentración está en un intervalo del 15 % al 35 % en masa; y

el procedimiento comprende una etapa de secado por aspersión
5 después del tratamiento de concentración.