



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 192 983**

② Número de solicitud: 200200276

⑤ Int. Cl.7: **B01J 27/051**, B01J 27/057

B01J 23/28, B01J 23/88

C07C 5/48, C07C 11/04

C07C 51/215, C07C 53/08

C07C 253/24, C07C 255/03

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **31.01.2002**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2003**

Fecha de la concesión: **16.07.2004**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.09.2004**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.09.2004

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia.
Univ. Polit. de Valencia-CTT
Camino de Vera s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas y
Universidad de Valencia**

⑱ Inventor/es: **López Nieto, José Manuel;
Botella Asunción, Pablo;
Vázquez Navarro, María Isabel y
Dejoz García, Ana**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Un catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno.**

㉑ Resumen:

Un catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno.

Un catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno, que comprende al menos un óxido, preferentemente un óxido mixto calcinado, de Mo-Te-V-Nb-A, donde A es seleccionado entre Cu, Ta, Sn, Se, W, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Sb, Bi, Zr, una tierra rara, alcalino o alcalino-térreo, presentando el catalizador, en forma calcinada, un difractograma de rayos X con más de diez líneas de difracción intensas, típicamente las más intensas, correspondientes a ángulos 2θ de difracción de $7,7+0,4$; $8,9+0,4$; $22,1+0,4$; $26,6+0,4$; $26,9+0,4$; $27,1+0,4$; $28,1+0,4$; $31,2+0,4$; $35,0+0,4$ y $45,06+0,4$.

En una realización preferida, el catalizador tiene la fórmula empírica:

$MoTe_hV_iNb_jAkO_x$

en la que h, i, j, son valores comprendidos entre 0,001 y 4,0; k está comprendido entre 0 y 2,0 y x depende del estado de oxidación o valencia de los elementos Mo, Te, V, Nb y A.

ES 2 192 983 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Un catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno.

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se engloba en el campo técnico de los catalizadores en petroquímica y en la oxidación selectiva de alcanos. También pertenece al sector de los catalizadores para procesos de obtención de eteno.

10

Antecedentes

El eteno es en la actualidad obtenido a partir del craqueo catalítico del petróleo o por deshidrogenación catalítica de etano. Por razones económicas y técnicas, es de interés industrial el obtener olefinas a partir de hidrocarburos saturados por reacciones de deshidrogenación oxidativa (en presencia de oxígeno o aire). Sin embargo, hasta el momento, no existen catalizadores que presenten una efectividad alta.

15

Catalizadores basados en óxidos metálicos $MoVZ$ ($Z = Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co$ y Ni) para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno se describen en la patente europea-EP-294,845 (1988).

20

Catalizadores basados en óxidos metálicos $MO_aX_bY_c$ en el que X puede ser uno o más elementos (Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V y W) e Y es $Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, TI$ o U para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno se describen en la patente estadounidense US-A-4,250,346, sin embargo, la referencia sólo propone la obtención de eteno con alta selectividad.

25

El uso de catalizadores basados en óxidos de $MoVNb$ ya se había propuesto por Thorsteinson y col. en "The oxidative dehydrogenation of Ethane over catalyst containing Mixed Oxides of Molybdenum and Vanadium, J. Catal. 52, 116-132 (1978).

30

Los óxidos metálicos de $Mo-V-Nb-Sb$ resultan ser más efectivos para la oxidación selectiva de etano a eteno tal y como de desprende de, por ejemplo, US-A-4,524,236 (1985); JP-10175885 (1988).

En la patente US-A-4,524,236, se presenta el sistema $MoVNbSbM$ ($M = Li, Sc, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Y, Ta, Cr, Fe, Co, Ni, Ce, La, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, Pb, As, Bi, Te, U, W$ o Mn). En esta patente se describe que en la oxidación de etano sobre un catalizador $Mo_{0,61}V_{0,16}Nb_{0,07}Sb_{0,04}$ se obtiene a $320^{\circ}C$ una conversión de etano del 34 % con una selectividad a eteno del 86 %.

35

En la patente JP-10143314 se describe el sistema $MoVSbX$ ($X = Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, In, Sn, Pb, Bi, Ce$ y metales alcalinotérreos) con una estructura cristalina definida por un difractograma que se presenta en la patente.

40

En la patente japonesa, JP-07053414 (patente escrita en japonés) se propone un catalizador activo y selectivo para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno basado en óxidos de $MoVTeNb$ ($Mo_1V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}$), teniendo un difractograma de rayos X a $2\theta = 22,1; 28,2; 36,2; 45,1; 50,0$.

45

También se han propuesto los óxidos metálicos de $Mo-V-Nb-Sb$ como sistema efectivo para la oxidación de etano y eteno a ácido acético en EP-A-0294845.

En la patente WO-99/13980 describen un catalizador con Mo, V y Nb y pequeñas cantidades de fósforo, boro, hafnio, telurio y/o arsénico con temperaturas de calcinación (en aire) entre $250-450^{\circ}C$ para la oxidación de etano a ácido acético con rendimientos del 12,3-26,6 %.

50

En la patente japonesa JP-10017523 (1998) se propone un catalizador compuesto de un metal (Ru, Rh, Ir, Pd y/o Pt) soportado sobre un óxido de $Mo-VX-Z$. En esa patente se describe que un catalizador de Pd soportado sobre un óxido de $Mo-V-Nb-Sb$ da lugar a un rendimiento a ácido acético del 59,7 % en la oxidación de eteno a $320^{\circ}C$.

55

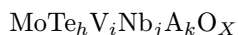
Ueda y col. (Applied Catalysis, 200 (2000) 135) observan que catalizadores del tipo $Mo-V-M-O$ ($M = Al, Ga, Bi, Sb$ y Te), preparados hidrotermalmente son activos y selectivos en la oxidación de etano a eteno con selectividades a eteno inferiores al 75 % para conversiones de etano inferiores al 20 %.

60

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un catalizador para la oxidación de etano a eteno que comprende, á parte de Mo, Te, V y Nb al menos otro componente A seleccionado entre Ta, Sn, Se, W, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Sb, Bi, Cu, una tierra rara, alcalino o alcalinotérreo, de tal forma que al menos Mo, Te, V y Nb están presentes en forma de al menos un óxido, preferentemente más de un óxido mixto calcinado, presentando el catalizador, en forma calcinada, un difractograma de rayos X con más de diez líneas de difracción intensas, típicamente las más intensas, correspondientes a ángulos 2θ de difracción de $7,7\pm 0,4$; $8,9\pm 0,4$; $22,1\pm 0,4$; $26,6\pm 0,4$; $26,9\pm 0,4$; $27,1\pm 0,4$; $28,1\pm 0,4$; $31,2\pm 0,4$; $35,0\pm 0,4$ y $45,06\pm 0,4$.

En una realización preferida, el catalizador tiene la fórmula empírica:



en la que h, i y j, son valores comprendidos entre 0,001 y 4,0, k está comprendida entre 0 y 2,0 y x depende del estado de oxidación o valencia de los elementos Mo, Te, V, Nb y A, es decir, la cantidad x de oxígeno del catalizador puede depender de la composición y del método de activación. En esta realización, preferentemente

h e i están comprendidos entre 0,01 y 3, preferentemente entre 0,02 y 2, la relación i/h está comprendida entre 0,3 y 10,

j está comprendido entre 0,001 y 2, preferentemente entre 0,001 y 0,5, y

k está comprendido entre 0 y 2,0, preferentemente entre 0,001 y 1,0.

Por otra parte, cuando en esta realización A es Cu, preferentemente

h e i están comprendidos entre 0,02 y 2, la relación i/h está comprendida entre 0,3 y 10,

j está comprendido entre 0,001 y 1,5 y

k está comprendido entre 0,001 y 1,0.

Según la invención, el catalizador puede ser un óxido mixto soportado en un sólido, como por ejemplo sílice, alúmina, óxido de titanio y mezclas de los mismos, pudiendo estar presente la sílice en una proporción de 20 a 70 % en peso del peso total de catalizador. Por otra parte, el catalizador también puede estar en forma de un óxido mixto soportado en un carburo de silicio.

Típicamente, en su forma calcinada el catalizador según la invención presenta un difractograma de rayos X cuyas líneas de difracción más intensas, así como las correspondientes intensidades relativas al pico de mayor intensidad, son las que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Angulo 2θ de difracción($\pm 0,4$)	Espaciado medio (Å)	Intensidad relativa
7,7	11,47	10-40
8,9	9,93	10-40
22,1	4,02	100
26,6	3,35	10-90
26,9	3,31	20-80
27,1	3,29	20-120
28,1	3,17	20-120
31,2	2,86	10-90
35,0	2,56	10-90
45,1	2,01	10-60

El catalizador de la presente invención puede usarse especialmente en

* Procesos de deshidrogenación oxidativa de etano a eteno, en fase gaseosa, y en presencia de vapor de agua,

ES 2 192 983 B1

- * Procesos de obtención de ácido acético por reacción de etano y oxígeno en fase gaseosa en presencia de agua,
- * Procesos de obtención de acetonitrilo por reacción de etano, y oxígeno, en fase gaseosa en presencia de amoniaco y vapor de agua

El catalizador de la presente invención puede prepararse por métodos convencionales a partir de soluciones acuosas de los distintos elementos con las relaciones atómicas deseadas, y también empleando métodos hidrotermales (conteniendo dos o más elementos en la síntesis, especialmente conteniendo Mo, Te, V y Nb). La temperatura y tiempo de síntesis pueden ser determinantes empleando métodos hidrotermales. Así, la temperatura de síntesis se realiza, preferiblemente, entre 100 y 250°C y, más concretamente, entre 150 y 180°. El tiempo de síntesis fue, preferiblemente, entre 6 y 500 horas, y más concretamente entre 24 y 200 horas.

Los principales elementos se pueden incorporar como sales, óxidos, hidróxidos, cloruros, o alcóxidos, puros o como mezclas de dos o más elementos:

Mo: ácido molíbdico, molibdato amónico, heptamolibdato amónico, óxido de molibdeno;

Te: ácido telúrico, óxido de telurio, telurio metálico;

V: vanadato amónico, óxido de vanadio, sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo; cloruro de vanadilo;

Nb: pentóxido de niobio, oxalato de niobio, Nb metal;

Los elementos Cu, W, Bi, Ta, Sn, Se, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Sb, Zr, tierra rara, alcalino o alcalinotérreo, también se pueden incorporar como sales, óxidos, hidróxidos, cloruros, o alcóxidos, oxalatos, puros o como mezclas de dos o más elementos, aunque preferiblemente se han incorporado como sales.

Una vez que se han mezclado los diferentes elementos (bien en disolución o por tratamiento hidrotermal), el sólido se seca y se calcina. El secado, se puede realizar por métodos convencionales en estufa, evaporación con agitación, evaporación en rotavapor, o secado a vacío. El sólido seco se calcina en presencia de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o mezclas. La calcinación puede llevarse a cabo haciendo pasar un flujo de gas inerte (con velocidades espaciales entre 1 y 400 h⁻¹ o en estático. La temperatura se sitúa preferiblemente entre 250 y 1000°C y más preferiblemente entre 550 y 800°C. El tiempo de calcinación no es determinante, pero se prefiere entre 0,5 horas y 20 horas. La velocidad de calentamiento no es determinante, pero se prefiere entre 0,1°C/minuto y 10°C/minuto. El catalizador puede también ser inicialmente calcinado en atmósfera oxidante hasta una temperatura de 200-350°C, y más preferiblemente entre 250 y 290°C, y ser sometido posteriormente a una calcinación en atmósfera inerte.

Aunque el catalizador se puede usar tal y como se describe en esta memoria, también podría ser utilizado soportándolo sobre un sólido tal como: sílice, alúmina, óxido de titanio o mezclas de estos, así como sobre carburo de silicio. En estos casos la fijación de los diferentes elementos del catalizador sobre el soporte se puede realizar por métodos convencionales de impregnación (volumen de poro, exceso de disolución) o simplemente por precipitación sobre el soporte de una disolución que contiene los elementos activos.

Este catalizador es especialmente activo para la deshidrogenación oxidativa etano a eteno, pero puede también emplearse como cocatalizador en la oxidación selectiva y la amoxidación de etano a ácido acético o acetonitrilo, respectivamente. Como agente oxidante, se puede emplear oxígeno puro, aire, mezclas oxígeno-gas inerte (con diferente proporción de ambos) o aire enriquecido en oxígeno. En el proceso de deshidrogenación oxidativa y de oxidación, el agua puede, o no, ser incorporada en la alimentación aunque, generalmente, se observa un incremento de la selectividad a eteno cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de vapor de agua. El contenido de agua en la mezcla de reacción puede ser de 0 a 80 %, y más preferiblemente entre 20 y 60 %.

El proceso de deshidrogenación oxidativa se puede llevar a cabo en un reactor de lecho fijo o en un reactor de lecho fluidizado. La temperatura de reacción está comprendida entre 250 y 550°C, preferiblemente entre 300 y 480°C, y más preferiblemente entre 350 y 440°C. El tiempo de contacto, definido como la relación entre el volumen de catalizador y el caudal total de gases alimentado, está comprendido entre 0,001 y 100 s. Aunque el tiempo de contacto depende del Método de preparación y composición del catalizador empleado, en general es preferible entre 0,05 y 50, y más preferiblemente entre 0,1 y 25 s.

Ejemplos

A continuación, se describirán aspectos de la invención en base a unos ejemplos.

5 Ejemplo 1

Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de, Mo-Te-V-Nb-O por método hidrotermal

10 Se disuelve 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25 %) hasta pH=7,5. En la disolución obtenida, se evapora el agua, con agitación, a 80°C. El sólido resultante se seca en estufa a 90°C, obteniéndose el sólido MT.

15 30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo y 10,39 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80°C. El sólido obtenido se calcina a 450°C durante 2 h en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por
20 presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la figura 1.

Ejemplo 2

Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 1 para la deshidrogenación oxidativa de etano

25 4,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 1 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano:oxígeno:helio= 30/20/50, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 160 $g_{cat} h / (mol_{C_3})$. Los resultados se muestran en la tabla 2.

30 Ejemplo 3

Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-V-Nb-O

35 En 1307 ml de agua caliente a 80°C se disolvieron 80,0 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 15,87 g de metavanadato amónico, obteniéndose una disolución uniforme. Por otra parte y después de calentar a 40°C se preparó una disolución (356,8 g) de oxalato de niobio que contenía 53,97 milimoles de niobio y se añadió a la disolución anterior obteniéndose una disolución. El agua de esta disolución se eliminó evaporando con rotavapor a 50°C, obteniéndose un sólido. Este sólido se secó en una estufa
40 a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 450°C durante 2 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador. En la figura 2 se muestra el difractograma de rayos X de dicho catalizador.

Ejemplo 4

45 *Utilización del catalizador de oxidación descrito en el ejemplo 3 para deshidrogenación oxidativa de etano*

1,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 3 se introdujo en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano: oxígeno:
50 helio= 30/10/60, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 20,4 $g_{cat} h / (mol_{C_3})$. Los resultados se muestran en la tabla 2. De los resultados obtenidos se deduce que la presencia de telurio en el catalizador produce un aumento tanto de la conversión de etano como de la selectividad a eteno.

55 Ejemplo 5

Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-Te-V-O por método hidrotermal

60 Se disuelve 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25 %) hasta pH=7,5. En la disolución obtenida, se evapora el agua, con agitación, a 80°C. El sólido resultante se seca en estufa a

ES 2 192 983 B1

90°C, obteniéndose el sólido MT.

30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo. Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80°C. El sólido obtenido se calcina a 450°C durante 2 h en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la figura 3

10 Ejemplo 6

Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 5 para la deshidrogenación oxidativa de etano

4,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 5 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano:oxígeno:helio=30/10/60, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 240 $g_{cat} h / (mol_{c3})$. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 7

20 *Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-Te-V-Nb-O por método hidrotermal modificando la temperatura de calcinación*

Se disuelve 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25 %) hasta pH=7,5. En la disolución obtenida, se evapora el agua, con agitación, a 80°C. El sólido resultante se seca en estufa a 90°C, obteniéndose el sólido MT.

30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo y 10,39 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 2 días. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80°C. El sólido obtenido se calcina a 600°C durante 2 h en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador. Este catalizador se caracteriza por presentar un difractograma de rayos X como el mostrado en la figura 4. Los resultados de difracción de rayos X indican la formación de varias fases cristalinas no observadas en el catalizador del ejemplo 1.

Ejemplo 8

Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 5 para la deshidrogenación oxidativa de etano

2,5 g del sólido calcinado preparado en el ejemplo 7 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano:oxígeno:helio = 30/10/60, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 130 $g_{cat} h / (mol_{c3})$. Los resultados se muestran en la tabla 2. De los resultados obtenidos se muestra que la temperatura de calcinación modifica la estructura del catalizador y las propiedades catalíticas (conversión de etano, selectividad a eteno) de estos catalizadores.

Ejemplo 9

50 *Preparación de un catalizador de oxidación basado en un óxido mixto de Mo-Te-V-Nb-Cu modificando las condiciones de síntesis*

Se disuelven 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25 %) hasta pH=7,5. Se evapora el agua y el sólido resultante se seca en estufa a 90°C, obteniéndose el sólido MT.

30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo y 10,39 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 60 h. El contenido del autoclave se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 80°C. El sólido obtenido se calcina a 600°C durante 2 h en corriente de nitrógeno.

ES 2 192 983 B1

10,0 g del sólido calcinado se suspenden en 10,0 ml de una disolución acuosa con 0,080 g de nitrato de cobre (II). Una vez evaporada el agua, el sólido resultante se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 1 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador. En la figura 5 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra calcinada.

Ejemplo 10

Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 9 para la deshidrogenación oxidativa de etano

2,5 g del sólido calcinado preparado en el ejemplo 9 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano: oxígeno: helio = 30/10/60, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 74 g_{cat} h/(mol_{c3}). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 11

Preparación de un catalizador de oxidación similar al del ejemplo 7 modificando las condiciones de síntesis

Se disuelve 26,5 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado y 5,75 g de ácido telúrico en 195,0 g de agua a 80°C. A continuación se añade hidróxido amónico (solución acuosa 25 %) hasta pH=7,5. En la disolución obtenida, se evapora el agua, con agitación, a 80°C. El sólido resultante se seca en estufa a 90°C, obteniéndose el sólido MT.

30,0 g del sólido MT se suspenden en 213,30 g de agua a 80°C y se añade 9,01 g de sulfato de vanadilo y 10,39 g de oxalato de niobio (V). Se agita la mezcla y se trasvasa a un autoclave de acero con una funda interna de teflón. El autoclave se mantiene a 175°C, en estático, durante 60 h. El contenido del autoclave se filtra, lava con agua destilada y seca a 80°C. El sólido obtenido se calcina durante 2 h a 600°C en corriente de nitrógeno para obtener el catalizador.

En la figura 6 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra calcinada.

Ejemplo 12

Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 11 para la deshidrogenación oxidativa de etano

2,0 g del sólido calcinado en el ejemplo 11 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano: oxígeno: helio= 30/10/60, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 45 g_{cat} h/(mol_{c3}). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 13

Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 11 modificando las condiciones de reacción

2,0 g del sólido preparado en el ejemplo 11 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano: oxígeno: helio = 9/6/85, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 270 g_{cat} h/(mol_{C2}). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 14

Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 11 modificando las condiciones de reacción

2,0 g del sólido preparado en el ejemplo 11 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano: oxígeno: helio = 30/30/40, a una temperatura de .reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 170 g_{cat} h/(mol_{c2}). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 15

Preparación de un catalizador de oxidación a partir de una disolución que contiene Mo-V-Te-Nb modificando el método de preparación

5 En 1307 ml de agua caliente a 80°C se disolvieron 80,0 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado, 15,87 g de metavanadato amónico, y 23,97 g de ácido telúrico, obteniéndose una disolución uniforme. Por otra parte y después de calentar a 40°C se preparó una disolución (356,8 g) de oxalato de niobio que contenía 53,97 milimoles de niobio y se añadió a la disolución anterior obteniéndose una disolución. El
10 agua de esta disolución se eliminó evaporando con rotavapor a 50°C, obteniéndose un sólido. Este sólido se secó en una estufa a 110°C durante 24 h y se molturó hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0,25 mm. El polvo resultante fue calcinado a 600°C durante 2 h en ambiente de nitrógeno para obtener el catalizador. En la figura 7 se muestra el difractograma de rayos X de dicho catalizador.

15 Ejemplo 16

Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 15 para la deshidrogenación oxidativa de etano

10,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 15 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo.
20 La reacción de oxidación se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano: oxígeno: helio= 30/10/60, a una temperatura de reacción de 340°C y un tiempo de contacto, W/F, de 134 g_{cat} h/(mol_{C3}). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 17

25 *Utilización del catalizador descrito en el ejemplo 15 para la deshidrogenación oxidativa de etano con diferentes condiciones de reacción*

2,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 15 se introdujeron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. La
30 reacción se ha llevado a cabo empleando una mezcla de gases, con relación molar de etano:oxígeno:helio= 9/6/85, a una temperatura de reacción de 400°C y un tiempo de contacto, W/F, de 222 g_{cat} h/(mol_{C3}). Los resultados se muestran en la tabla 2.

35 *Tabla 2
Resultados catalíticos para la deshidrogenación oxidativa de etano*

Ejemplo	Catalizador	Temp. calcina, °C	W/F	C ₃ H ₆ /O ₂ /He	Temp. reacc, °C	Conversión de etano (%)	Selectividad a eteno (%)	Rendimiento a eteno (%) ¹
2	MoVTeNb	425	160	30/10/60	400	49,1	69,63	28,8
4	MoVNb	425	20,4	30/10/60	400	21,5	60,5	13,0
6	MoVTe	425	240	30/10/60	400	1,9	51,4	0,98
8	MoVTeNb	600	130	30/10/60	400	42,5	87,8	37,3
10	MoVTeNbCu	600	74	30/10/60	400	40,3	91,0	36,7
12	MoVTeNb-B	600	45	30/10/60	400	41,4	92,5	38,3
13	MoVTeNb-B	600	270	9/6/85	400	63,3	88,7	56,1
14	MoVTeNb-B	600	173	30/30/40	400	80,9	79,2	64,1
16	MoVTeNb-C	600	134	30/10/60	340	24,4	95,5	23,3
17	MoVTeNb-C	600	222	9/6/85	400	57,2	90,3	51,7
20								

1) Productividad en g_{C2H4} g_{cat} h

Descripción de las figuras

Figura 1

5 Difractograma de rayos X del catalizador descrito en el ejemplo 1

Figura 2

Difractograma de rayos X del catalizador descrito en el ejemplo 3

10

Figura 3

Difractograma de rayos X del catalizador descrito en el ejemplo 5

15

Figura 4

Difractograma de rayos X del catalizador descrito en el ejemplo 7

Figura 5

20

Difractograma de rayos X del catalizador descrito en el ejemplo 9

Figura 6

25

Difractograma de rayos X del catalizador descrito en el ejemplo 11

Figura 7

Difractograma de rayos X del catalizador descrito en el ejemplo 15

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la deshidrogenación oxidativa de alcanos, particularmente en procesos de obtención de eteno a partir de etano, que comprende Mo, Te, V y Nb y al menos otro componente A seleccionado entre Cu, Ta, Sn, Se, W, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr y una tierra rara, **caracterizado** porque al menos Mo, Te, V y Nb están presentes en forma de al menos un óxido y porque, en forma calcinada, presenta un difractograma de rayos X con cinco líneas de difracción intensas correspondientes a ángulos 2θ de difracción de $7,7\pm 0,4$; $9,0\pm 0,4$; $22,1\pm 0,4$; $26,6\pm 0,4$; $26,9\pm 0,4$; $27,1\pm 0,4$; $28,1\pm 0,4$; $31,2\pm 0,4$; $35,0\pm 0,4$ y $45,06\pm 0,4$.

2. Un catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque tiene la fórmula empírica:



en la que h, i y j son valores comprendidos entre 0,001 y 4,0, k está comprendido entre 0 y 2,0 y x depende del estado de oxidación o valencia de los elementos Mo, Te, V, Nb y A.

3. Un catalizador según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque

h e i están comprendidos entre 0,01 y 3,

la relación i/h está comprendida entre 0,3 y 1, y

j está comprendido entre 0,001 y 2

y k está comprendido entre 0 y 2,0 .

4. Un catalizador según la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque A es Cu, W ó Bi,y

h e i están comprendidos entre 0,02 y 2,

la relación i/h está comprendida entre 0,3 y 1,

j está comprendido entre 0,001 y 0,5 y

k está comprendido entre 0,001 y 2.

5. Un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque presenta un difractograma de rayos X correspondiente a

Tabla 1

Angulo 2θ de difracción($\pm 0,4$)	Espaciado medio Å	Intensidad relativa
7,7	11,47	10-40
8,9	9,93	10-40
22,1	4,02	100
26,1	3,35	10-90
26,9	3,31	20-80
27,1	3,29	20-120
28,1	3,17	20-120
31,2	2,86	10-90
35,2	2,56	10-90
45,1	2,01	10-60

6. Un catalizador de oxidación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es un óxido mixto calcinado.

7. Un catalizador de oxidación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es un óxido mixto soportado en un sólido.

ES 2 192 983 B1

8. Un catalizador de oxidación. según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el sólido está seleccionado entre sílice, alúmina, óxido de titanio y mezclas de los mismos.

5 9. Un catalizador según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado** porque el sólido es sílice contenida en una proporción de 20 a 70% en peso del peso total de catalizador.

10 10. Un catalizador de oxidación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es un óxido mixto soportado en carburo de silicio.

11. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en procesos de oxidación selectiva de etano en fase gaseosa en presencia de vapor de agua para la obtención de eteno.

12. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en procesos de obtención de ácido acético por reacción de etano y oxígeno en fase gaseosa en presencia de agua.

15 13. Uso de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en procesos de obtención de acetonitrilo por reacción de etano, y oxígeno, en fase gaseosa en presencia de amoníaco y vapor de agua.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Figura 1

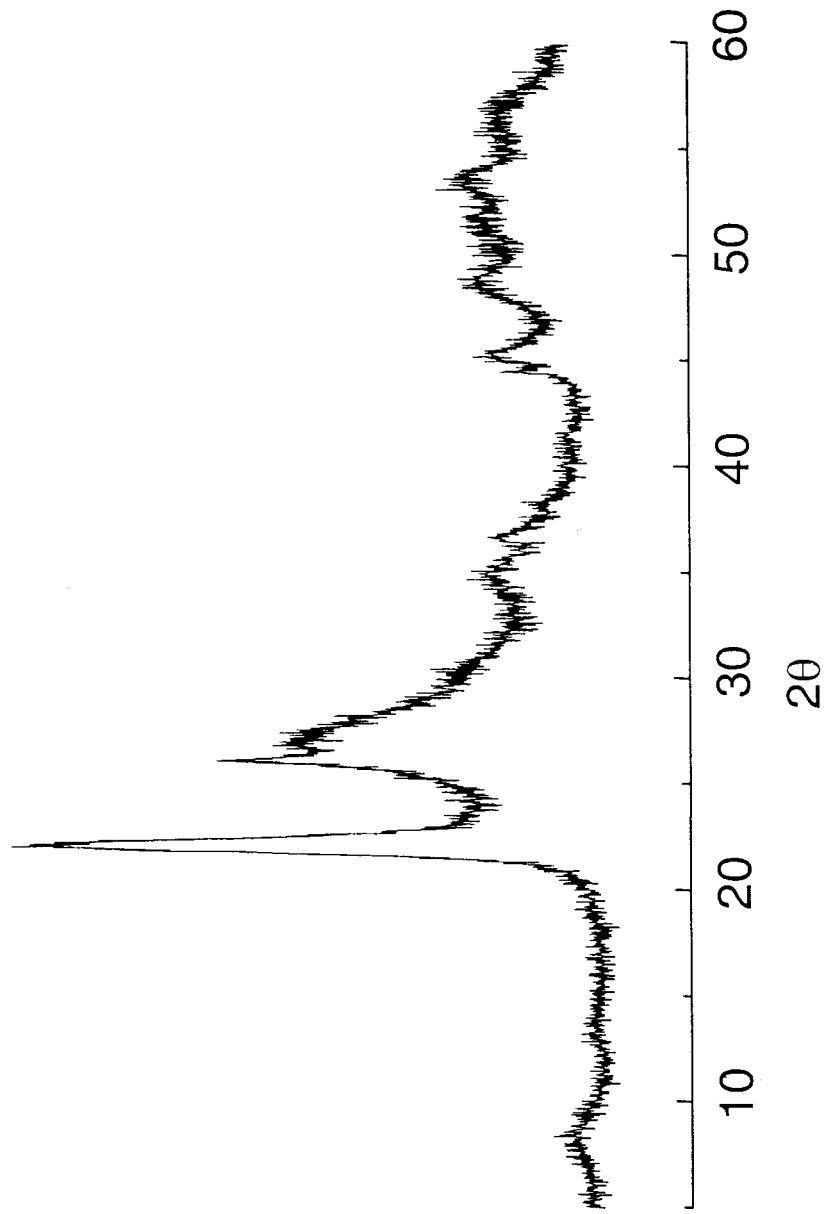


Figura 2

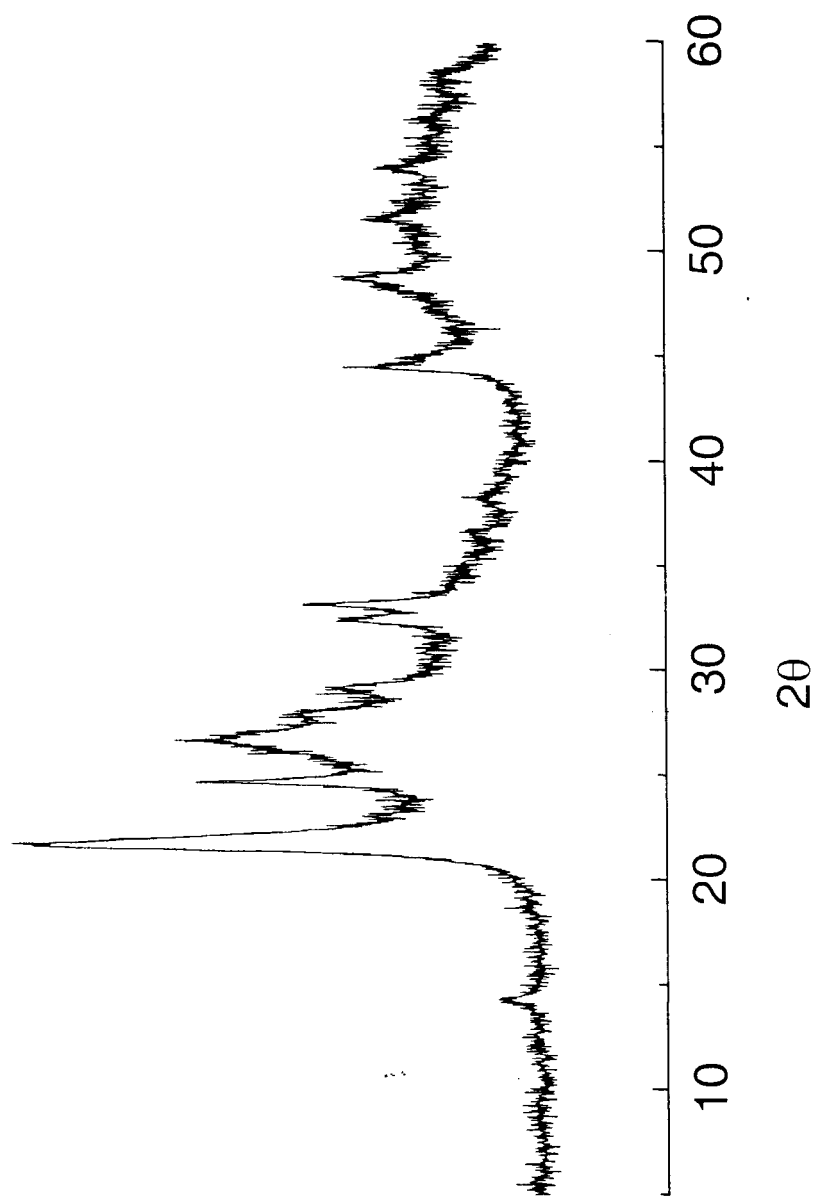
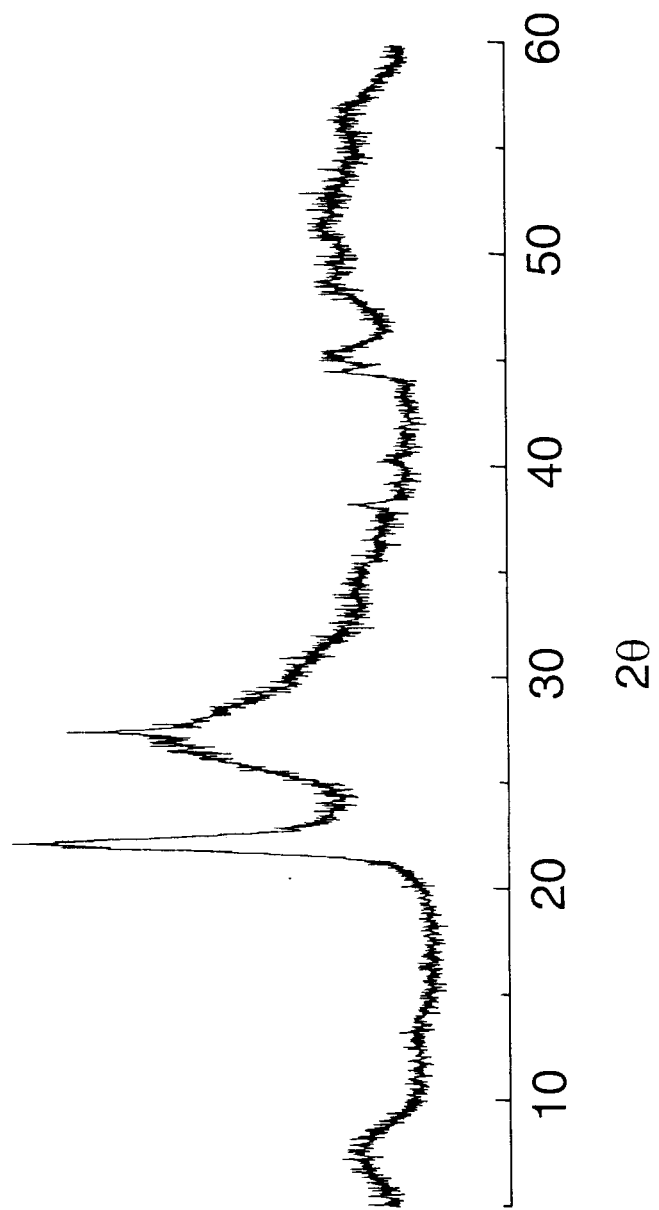
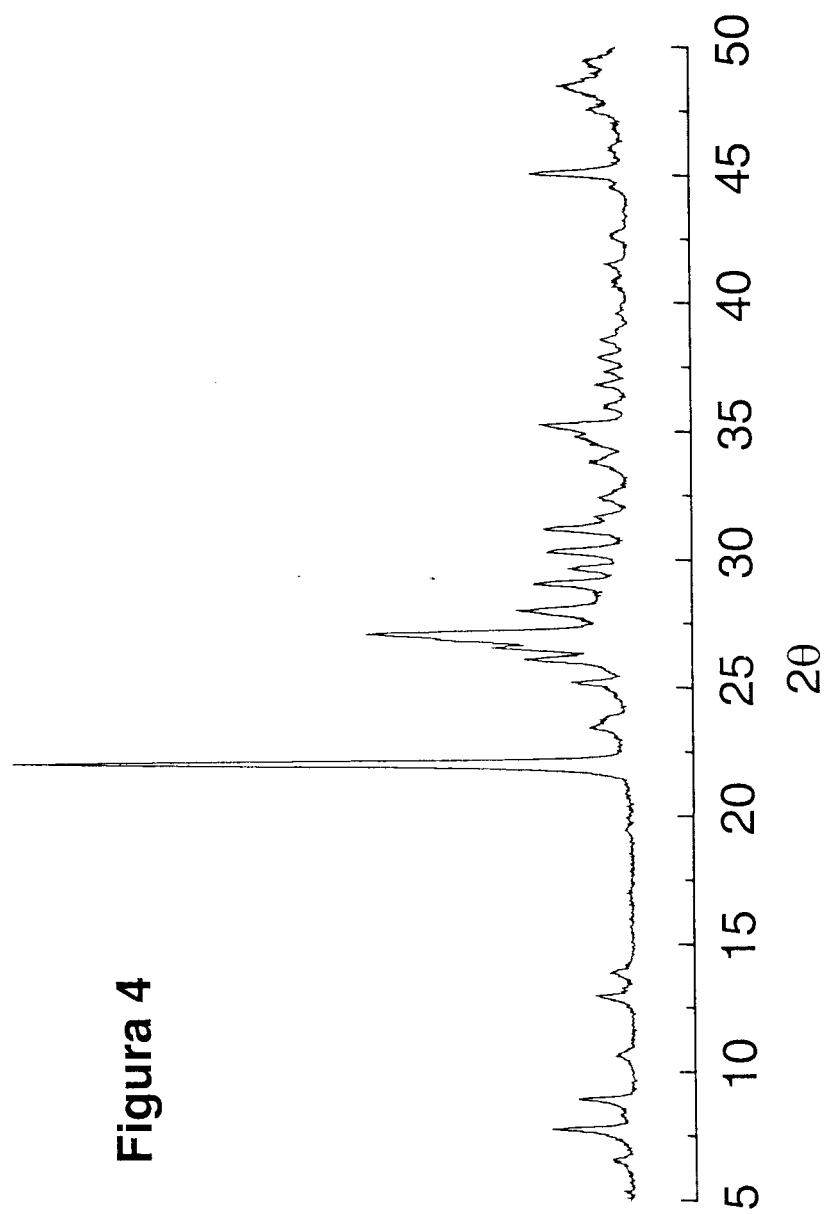
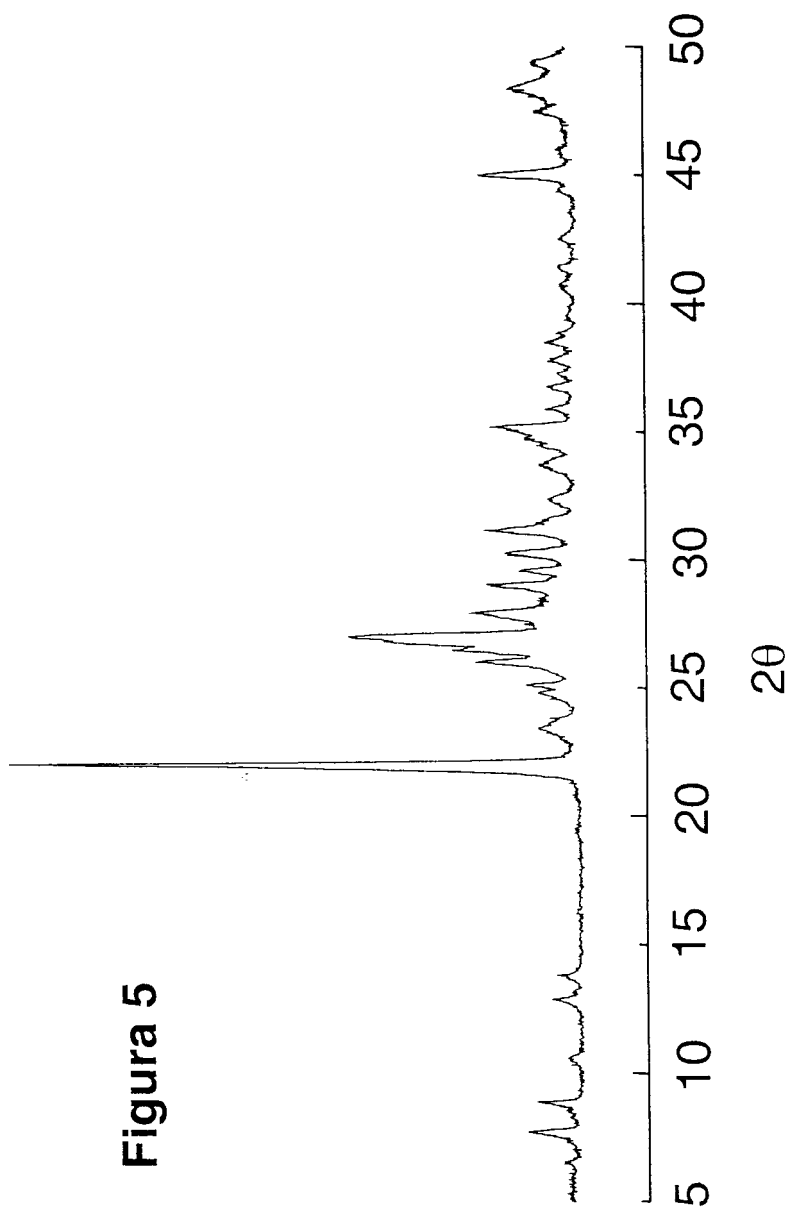
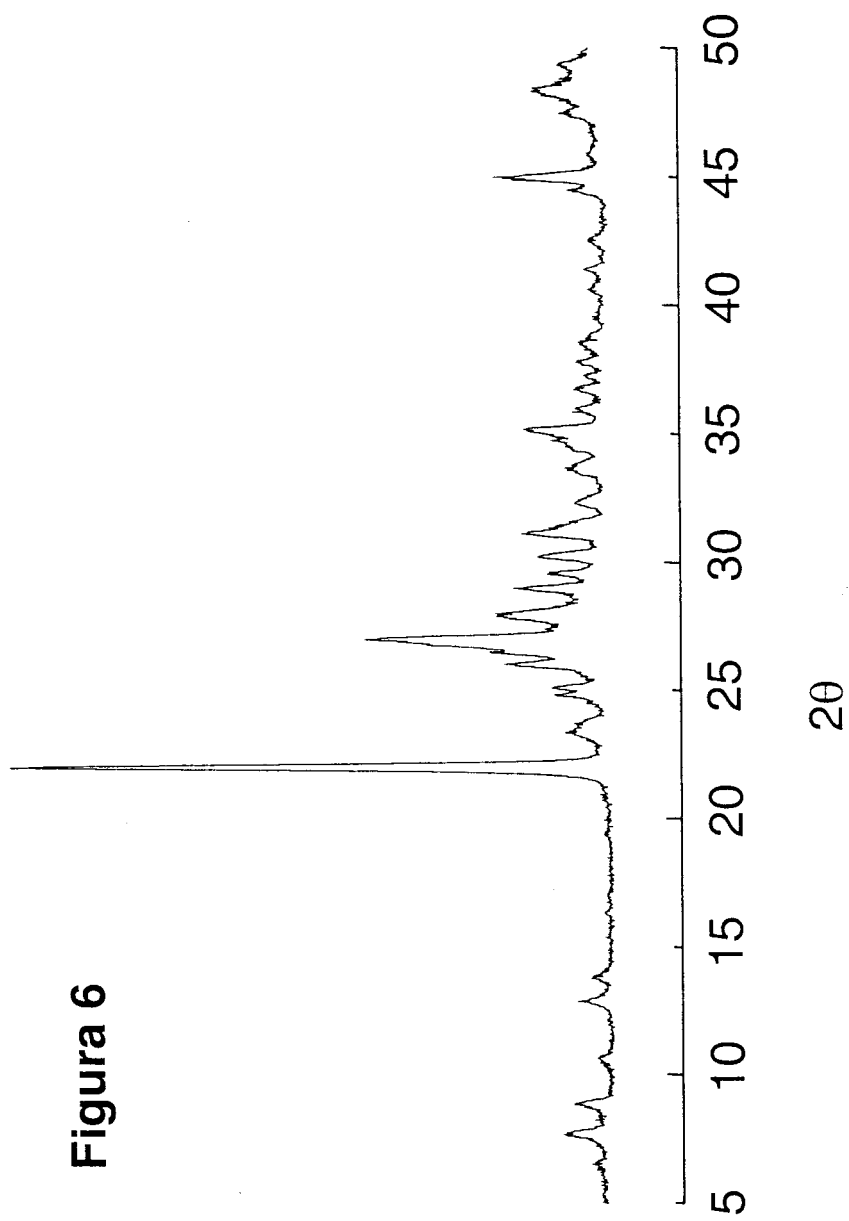


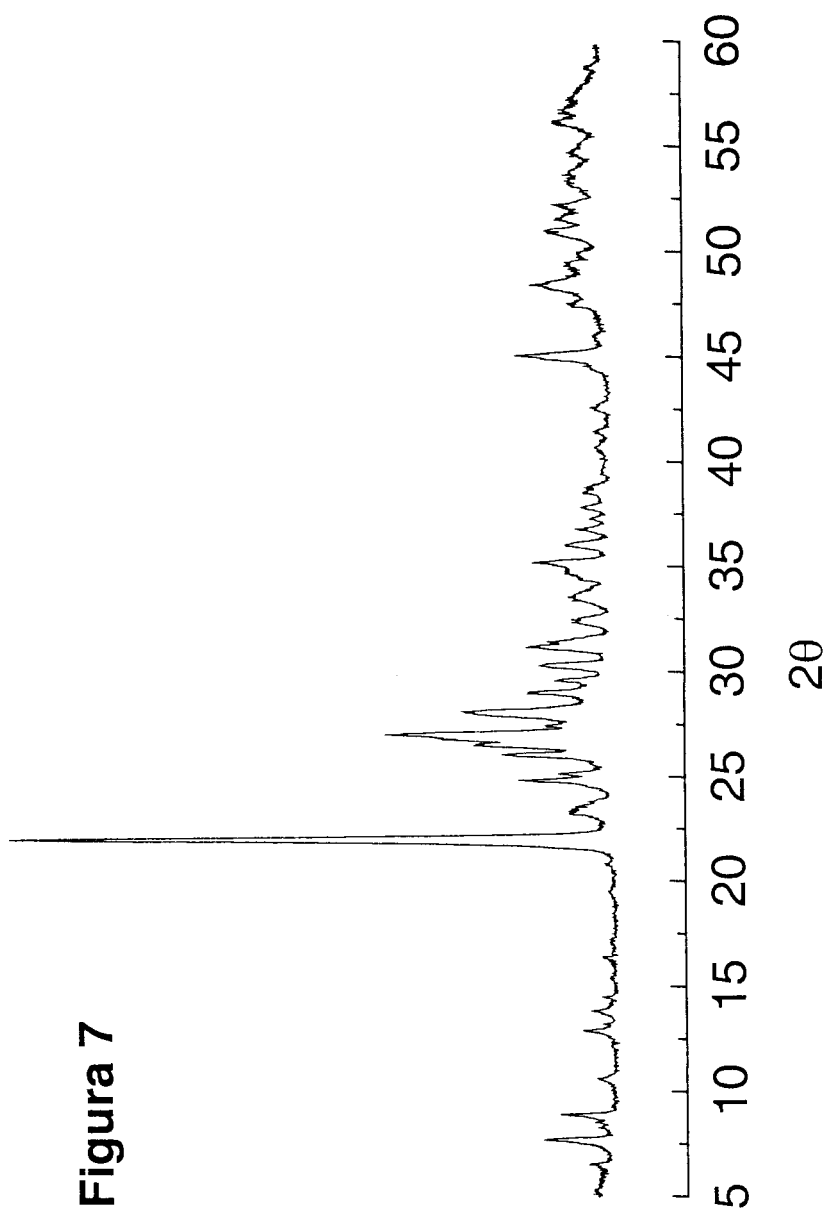
Figura 3













OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 192 983

② Nº de solicitud: 200200276

③ Fecha de presentación de la solicitud: 31.01.2002

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: B01J 27/051, 27/057, 23/28, 23/88, C07C 5/48, 11/04, 51/215, 53/08, 253/24, 255/03

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	WO 03008096 A (CSC-UPV) 30.01.2003, reivindicaciones 1-14.	1-10
P,A	J.M. LÓPEZ NIETO et al. "The Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Hydrothermally Synthesised MoVTaNb Catalysts", Chem. Commun., 22 Agosto 2002, Vol. 17, páginas 1906-1907.	1-11
A	US 4524236 A (J.H. McCAIN) 18.06.1985, columna 2, línea 64 - columna 3, línea 46; reivindicación 1.	1-3,5-11
A	EP 294845 A (UNION CARBIDE) 14.12.1988, página 2, líneas 25-45; página 4, líneas 26-41; reivindicaciones 1,2.	1-3,5-10, 12
A	US 6013597 A (K. KARIM et al.) 01.11.2000, columna 2, líneas 25-47; columna 3, líneas 13-30; columna 4, líneas 15-21; columna 6, líneas 10-31; ejemplo 10.	1-3,5-10, 12
A	US 4250346 A (F.G. YOUNG) 10.02.1981, columna 2, líneas 15-60; columna 3, líneas 26-49; columna 5, línea 64 - columna 6, línea 36; reivindicación 1.	1-12
A	US 4568790 A (J.H. McCAIN) 04.02.1986, reivindicación 1.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.05.2003

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/1