



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 944**

51 Int. Cl.:

B01J 23/28 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 253/24 (2006.01)

C07C 255/08 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

C07C 57/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03736099 .7**

96 Fecha de presentación : **09.06.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1632287**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Catalizador para oxidación o amoxidación.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2011

73 Titular/es:
ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
1-2, Yuraku-cho 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8440, JP

72 Inventor/es: **Komada, Satoru y**
Shoji, Sadao

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 357 944 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

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONSector de la invención

5 La presente invención se refiere a un catalizador para su utilización en la oxidación o la amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa. Más particularmente, la presente invención se refiere a un catalizador de óxido de la oxidación o la amoxidación, que comprende un óxido que contiene, en unas relaciones atómicas específicas, molibdeno (Mo), vanadio (V), niobio (Nb) y antimonio (Sb), en el que el catalizador de óxido presenta una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y un área de superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g. La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar dicho catalizador de forma eficaz. El catalizador según la presente invención resulta ventajoso, no solo porque su selectividad por el producto deseado y el rendimiento de obtención del mismo en la oxidación o la amoxidación son elevados, sino también porque dicho catalizador muestra solo una pequeña disminución del rendimiento de obtención del producto deseado, incluso para un tiempo de reacción prolongado. Por consiguiente, cuando el catalizador según la presente invención se utiliza para llevar a cabo una oxidación o una amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa, se pueden producir un ácido carboxílico insaturado o un nitrilo insaturado (concretamente, ácido (met)acrílico o (met)acrilonitrilo) de manera estable con un rendimiento elevado durante un período prolongado. Además, dado que el catalizador según la presente invención muestra solo una pequeña disminución del rendimiento con el paso del tiempo de reacción, el mismo resulta también ventajoso porque, cuando se añade un compuesto de molibdeno al sistema de reacción de oxidación o amoxidación catalíticas, tal como se lleva a cabo convencionalmente en la técnica, con el propósito de mantener un elevado rendimiento impidiendo la degradación del catalizador provocada por la volatilización o el escape de molibdeno desde el catalizador, la cantidad de compuesto de molibdeno añadida y la frecuencia de adición de dicho compuesto de molibdeno se puede disminuir en comparación con los casos de utilización de catalizadores convencionales, de tal modo que la reacción se puede llevar a cabo de forma económica. Además, el catalizador según la presente invención resulta ventajoso por el hecho de que se puede poner de manifiesto una actividad catalizadora moderada, y por consiguiente se pueden prevenir los problemas de necesitar una cantidad demasiado elevada de catalizador para la reacción, provocando así una carga demasiado pesada en el reactor, y que el calor de reacción generado se vuelva demasiado elevado, lo que haría imposible llevar a cabo una eliminación satisfactoria del calor del sistema de reacción.

30 Técnica Anterior

Convencionalmente, ha existido un procedimiento bien conocido para preparar (met)acrilonitrilo por amoxidación de propileno o isobutileno, y un procedimiento para preparar ácido (met)acrílico por oxidación de propileno o isobutileno. Recientemente, como sustitutos para dichos procedimientos para la oxidación y la amoxidación de propileno o isobutileno, se ha dirigido la atención hacia un procedimiento para preparar (met)acrilonitrilo mediante una amoxidación catalítica de propano o isobutano en fase gaseosa, y un procedimiento para preparar ácido (met)acrílico mediante una oxidación catalítica de propano o isobutano.

Como catalizadores que se pueden utilizar para aumentar la selectividad y el rendimiento en las reacciones utilizadas en estos procedimientos, se han propuesto diversos catalizadores de óxidos que contienen molibdeno, vanadio, niobio y antimonio.

40 Por ejemplo, en diversos documentos de patente, tales como las solicitudes de patente japonesas no examinadas abiertas a inspección pública Nos. Hei 9-157241 (correspondiente a la patente de Estados Unidos No. 5.750.760 y al documento EP 767164 B1), Hei 10-45664 y 2002-239382 (correspondiente al documento EP 1146067 A1), se dan a conocer diversas composiciones catalizadoras dirigidas a la preparación de (met)acrilonitrilo o ácido (met)acrílico con una selectividad y un rendimiento elevados.

45 Además, existen documentos de la técnica anterior que dan a conocer la valencia promedio de los elementos componentes de un catalizador, o bien dan a conocer la relación atómica de oxígeno en una formulación de catalizador. Por ejemplo, la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2002-301373 da a conocer una descripción de la valencia promedio de los elementos componentes (distintos del portador) de un catalizador. Específicamente, dicho documento de patente afirma que la valencia promedio está comprendida generalmente entre 4 y menos de 6, preferentemente entre 4,5 y 5,9, más preferentemente entre 5 y 5,8. La especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2003-24790 (correspondiente a la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos No. 2002/0183548 A1 y al documento EP 1254708 A2) afirma que la relación atómica representativa de oxígeno en una formulación de catalizador está comprendida entre 3 y 4,7, en relación al molibdeno.

55 Sin embargo, los catalizadores (que contienen molibdeno, vanadio, niobio y antimonio) dados a conocer en dichos documentos de patente siguen siendo insatisfactorios con respecto al rendimiento y, por consiguiente, no se pueden utilizar de forma ventajosa a escala comercial.

Existen diversos métodos conocidos para preparar catalizadores que pueden aumentar la selectividad por el producto deseado y el rendimiento del mismo en un procedimiento de oxidación o de

amoxidación. Por ejemplo, dichos métodos para preparar catalizadores se dan a conocer en la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. Hei 10-28862, el documento EP 895809 A1, las especificaciones abiertas a inspección pública de solicitudes de patente japonesas no examinadas Nos. 2001-58827, 2002-301373, 2002-316052 y 2003-24790 (correspondiente a la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos No. 2002/0183548 A1 y al documento EP 1254708 A2).

Particularmente, existen documentos en la técnica anterior que dan a conocer un procedimiento de calcinación utilizado en un método para preparar un catalizador que puede aumentar la selectividad por el producto deseado y el rendimiento del mismo en un procedimiento de oxidación o de amoxidación. Por ejemplo, la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. Hei 9-157241 (correspondiente a la patente de Estados Unidos No. 5.750.760 y al documento EP 767164 B1) afirma que la calcinación se puede llevar a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, pero la misma se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera sin oxígeno. La especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. Hei 10-28862 afirma que la calcinación se puede llevar a cabo utilizando un horno de lecho fluidizado o un horno rotativo, o bien utilizando dichos hornos de forma combinada. La especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. Hei 10-45664 afirma que, antes de llevar a cabo la calcinación, el precursor del catalizador se puede someter a una descomposición térmica en aire para eliminar la mayoría de componentes volátiles del precursor del catalizador. Además, la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2002-316052 afirma que, en caso de calcinación continua, la misma se lleva a cabo a la vez que se suministra un gas inerte con un caudal comprendido entre 500 y 10.000 litros N por 1 kg del precursor del catalizador suministrado, llevándose a cabo de este modo una descomposición térmica de dicho precursor del catalizador.

Sin embargo, en lo que respecta a los métodos de calcinación utilizados en estos documentos de la técnica anterior, todavía no se ha encontrado un factor importante que afecte en gran medida a la selectividad por el producto deseado y al rendimiento del mismo exhibidos por el catalizador obtenido. Por consiguiente, la selectividad por el producto deseado y el rendimiento del mismo exhibidos por los catalizadores preparados mediante los métodos convencionales no son satisfactorios desde el punto de vista comercial.

Un catalizador de uso comercial no solo necesita exhibir un rendimiento elevado en una etapa temprana de la reacción, sino que también tiene que mantener el rendimiento incluso cuando la reacción se lleva a cabo durante un período prolongado (específicamente, durante 1.500 horas o más). Cuando el rendimiento no se puede mantener durante un tiempo de reacción prolongado, se puede plantear la posibilidad de extraer el catalizador desactivado del reactor y suministrarle un catalizador fresco; sin embargo, dicha sustitución del catalizador desactivado por un catalizador fresco presenta el problema de que la operación de sustitución es compleja, dificulta la operación continua del reactor y resulta además desventajosa desde el punto de vista económico. También se puede plantear la posibilidad de extraer el catalizador degradado del reactor y someterlo a una operación de regeneración para obtener un catalizador regenerado, que a continuación se devuelve al reactor; sin embargo, esta solución plantea el problema de que la operación de regeneración dura mucho tiempo y requiere un equipo de regeneración complejo y/o de que no se puede alcanzar una regeneración satisfactoria del catalizador. Por consiguiente, existe una demanda de un catalizador excelente que exhiba una disminución muy reducida del rendimiento del producto deseado en una reacción de oxidación o amoxidación catalíticas. Por ejemplo, la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2002-239382 (correspondiente al documento EP 1146067 A1) da a conocer un catalizador que mantiene la selectividad casi al mismo nivel, aunque la misma solo se puede mantener durante un tiempo de reacción relativamente corto, de aproximadamente 1.000 horas. Sin embargo, dicho catalizador exhibe una actividad baja, y por lo tanto una baja conversión del propano suministrado; en consecuencia, cuando dicho catalizador se utiliza en un modo de reacción de un paso, el rendimiento del producto deseado no es elevado. Cuando un catalizador exhibe una conversión baja de propano, se puede plantear la posibilidad de separar y recuperar el propano sin reaccionar del flujo de gas que abandona el reactor y reciclarlo para devolverlo al mismo; sin embargo, esta solución resulta desventajosa por el hecho de que el procedimiento de separación, recuperación y reciclaje del propano sin reaccionar requiere un equipo de gran escala. La especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. Hei 11-169716 da a conocer un catalizador que mantiene el rendimiento casi al mismo nivel, aunque el mismo solo se puede mantener durante un tiempo de reacción relativamente corto, de aproximadamente 1.300 horas. Sin embargo, los ejemplos de dicho documento de patente utilizan un catalizador que contiene telurio, pero no antimonio, y no se da ninguna descripción específica de un catalizador que contenga molibdeno, vanadio, niobio y antimonio. Además, cuando se utiliza un catalizador que contiene telurio en una reacción a escala comercial, tiende a surgir un problema por el hecho de que el telurio se volatiliza y se escapa del catalizador con el paso del tiempo de reacción, lo que desestabiliza la reacción y la vuelve difícil de llevar a cabo a escala comercial durante un período prolongado. En la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. Hei 2-2877 (correspondiente a la patente de Estados Unidos No. 4.784.979 y al documento EP 320124 A), se describe una reacción redox de antimonio y vanadio, pero no se menciona ningún concepto técnico para el control de la relación de reducción de un catalizador. Además, se asume que la relación de reducción de un catalizador que se prepara en las condiciones de producción del catalizador utilizadas en los ejemplos de dicho documento de patente sería mucho menor del 8%.

Por otro lado, con respecto a un catalizador que contiene molibdeno, hay casos en los que el

catalizador se degrada por la volatilización y escape del molibdeno del catalizador, aunque el grado de degradación es pequeño en comparación con la degradación provocada por la volatilización y escape del telurio. Para evitar dicha degradación, se ha conocido convencionalmente un método en el que se añade un compuesto de molibdeno al reactor durante la reacción.

5 Por ejemplo, la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2001-213855 da a conocer un procedimiento para preparar un nitrilo insaturado de forma estable con un rendimiento elevado utilizando un catalizador que contiene molibdeno, vanadio, niobio y antimonio, en el que dicho procedimiento incluye una etapa de adición al sistema de reacción de un compuesto compensador que comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende un compuesto de telurio y un compuesto de molibdeno. En dicho documento de patente, la cantidad de compuesto compensador se describe que es de tal modo que la relación de pesos del compuesto compensador con respecto al catalizador es igual o menor a 0,1/1, preferentemente igual o menor a 0,02/1. En el ejemplo 2 de dicho documento de patente, se describe el hecho de que se lleva a cabo una reacción durante 53 horas en total, durante la cual se añaden simultáneamente un compuesto de telurio y un compuesto de molibdeno al sistema de reacción, cada uno en una cantidad de 0,1 g, en relación con 45 g del catalizador (concretamente, la relación de pesos de cada compuesto con respecto al catalizador es de 0,0022/1). Esto significa que la cantidad de compuesto de molibdeno que se añade al sistema de reacción por hora de tiempo de reacción es tal que la relación de pesos del compuesto de molibdeno con respecto al catalizador es tan elevada como del orden de 0,000042/1; es decir, se añade una gran cantidad de compuesto de molibdeno al sistema de reacción. En el caso en el que se añade un compuesto de molibdeno a un sistema de reacción con el propósito de mantener el rendimiento, cuando dicho compuesto de molibdeno se añade en una gran cantidad, surgen problemas no solo por el hecho de que el coste del compuesto de molibdeno aumenta, lo que resulta económicamente desventajoso, sino también porque, cuando la reacción se lleva a cabo utilizando un reactor de lecho fluidizado, el compuesto de molibdeno añadido se adhiere al serpentín de eliminación de calor del mismo, dificultando la transferencia de calor hacia dicho serpentín e imposibilitando llevar a cabo una reacción estable. Por consiguiente, existe una demanda de un catalizador que presente la ventaja de que, al llevar a cabo la práctica convencional de añadir un compuesto de molibdeno al sistema de reacción, la cantidad añadida y la frecuencia de adición del mismo se puedan disminuir a un nivel tan bajo como sea posible.

Para preparar un producto deseado de forma estable y económica a escala comercial, es especialmente importante mantener el rendimiento del producto deseado a un nivel elevado durante más de 1.500 horas desde el inicio de la reacción. A este respecto, existe una demanda de un catalizador que exhiba un comportamiento tal que, incluso tras más de 1.500 horas desde el inicio de la reacción, se pueda mantener un rendimiento elevado mediante la adición de una pequeña cantidad de compuesto de molibdeno al sistema de reacción. Sin embargo, todavía no se ha dado a conocer un catalizador excelente que exhiba una disminución muy reducida del rendimiento del producto deseado, que permita de este modo mantener un rendimiento elevado mediante la adición de una pequeña cantidad de compuesto de molibdeno durante la reacción.

Además, debe indicarse que, con respecto a un catalizador utilizado a escala comercial en una oxidación o una amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa, se requiere que el catalizador exhiba un comportamiento notable según el cual, además de un elevado rendimiento y de una elevada estabilidad del mismo con el paso del tiempo de reacción, dicho catalizador exhiba una actividad moderada. En general, cuando un catalizador que presenta una actividad baja se utiliza en una oxidación o una amoxidación catalíticas, dicho catalizador se utiliza en una cantidad mayor con el propósito de obtener la conversión deseada de la materia prima utilizada. Sin embargo, en dicho caso, cuando la actividad del catalizador es demasiado baja, surgen desventajas no solo por el hecho de que resulta necesaria una cantidad demasiado elevada de catalizador, sino por el hecho de que la carga del reactor se vuelve importante y resulta necesario incrementar las dimensiones del mismo.

En el caso de un catalizador con una actividad demasiado baja, naturalmente se puede plantear la solución de aumentar la actividad catalítica elevando la temperatura de reacción; sin embargo, dicha solución plantea un problema no solo por el hecho de que, cuando la temperatura de reacción se eleva por encima de un valor apropiado, el rendimiento del producto deseado disminuye, sino también por el hecho de que, en el caso de una reacción de amoxidación, el amoníaco utilizado como materia prima se quema y se desperdicia sin utilizarse para la preparación del producto deseado. Además, la utilización de una temperatura de reacción demasiado elevada no resulta deseable debido a la aparición de efectos adversos sobre el material constitutivo del reactor.

Por otro lado, cuando se utiliza un catalizador con una actividad demasiado elevada en una oxidación o una amoxidación catalíticas, surge el problema de que la conversión de la materia prima utilizada aumenta demasiado, lo que provoca una disminución del rendimiento del producto deseado y la generación de una cantidad demasiado elevada de calor de reacción. Por consiguiente, se puede plantear adoptar la solución de disminuir la cantidad de catalizador utilizada. Sin embargo, esta solución plantea el siguiente problema. Con respecto a un reactor de lecho fluidizado utilizado para llevar a cabo una oxidación o una amoxidación catalíticas a escala comercial, el mismo se equipa con un serpentín de eliminación de calor diseñado para eliminar el calor de reacción generado durante la oxidación o la amoxidación. En este caso, cuando la cantidad de catalizador utilizada disminuye como consecuencia de un intento de prevenir los efectos adversos de una actividad catalítica demasiado elevada, la disminución de dicha cantidad de catalizador conlleva una disminución del área de contacto entre el mismo y el serpentín de eliminación de calor, lo que hace imposible llevar a cabo una eliminación satisfactoria del

calor y proseguir con el funcionamiento del reactor. Existe aún otro problema que consiste en que la cantidad de materia prima gaseosa por unidad de peso del catalizador se vuelve demasiado elevada, lo que tiende a provocar una degradación del catalizador. Se puede plantear la solución de disminuir la actividad catalítica disminuyendo la temperatura de reacción; sin embargo, dicha solución plantea el problema de que se disminuye la selectividad por el producto deseado.

Tal como se observa a partir de lo expuesto anteriormente, todavía no se ha dado a conocer un catalizador que sea ventajoso no solo por el hecho de que la selectividad por el producto deseado y el rendimiento del mismo en la oxidación o la amoxidación son elevados, sino también porque dicho catalizador exhibe una disminución muy reducida del rendimiento del producto deseado, incluso para un tiempo de reacción prolongado, y el rendimiento del producto deseado se puede mantener fácilmente a un nivel elevado durante un tiempo de reacción prolongado, a la vez que dicho catalizador exhibe una actividad catalítica moderada.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

En esta situación, los presentes inventores han llevado a cabo estudios exhaustivos y detallados con el propósito de solucionar los problemas de la técnica anterior mencionados, específicamente con el propósito de desarrollar un catalizador de óxido excelente que contiene molibdeno, vanadio, niobio y antimonio, que se puede utilizar en un procedimiento de oxidación o de amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa, y con el propósito de desarrollar un procedimiento para preparar dicho catalizador excelente. Como resultado, se ha descubierto, sorprendentemente, que dicho objetivo se puede alcanzar mediante un catalizador que comprende un óxido que contiene, en unas relaciones atómicas específicas, molibdeno (Mo), vanadio (V), niobio (Nb) y antimonio (Sb), en el que el catalizador de óxido presenta una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g. Es decir, se ha descubierto, sorprendentemente, que dicho catalizador exhibe propiedades excelentes: que el mismo puede exhibir una actividad catalítica moderada; que los resultados de la reacción (selectividad por el producto deseado y rendimiento del mismo) son satisfactorios; y que el catalizador exhibe una disminución muy reducida del rendimiento del producto deseado, incluso para un tiempo de reacción prolongado, y por consiguiente se puede evitar fácilmente la disminución del rendimiento mediante la adición de una pequeña cantidad de compuesto de molibdeno, y con una frecuencia menor de adición, incluso para un tiempo de reacción prolongado. Los presentes inventores también han descubierto que dicho catalizador se puede preparar de forma eficaz mediante un procedimiento de producción de catalizador que utiliza condiciones específicas para la calcinación. Sobre la base de estos descubrimientos, se ha completado la presente invención.

De este modo, un objeto de la presente invención consiste en dar a conocer un catalizador para su utilización en la oxidación o la amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa, que comprende un óxido que contiene, en relaciones atómicas específicas, molibdeno (Mo), vanadio (V), niobio (Nb) y antimonio (Sb), en el que el catalizador resulta ventajoso no solo por el hecho de que el mismo exhibe un rendimiento elevado del producto deseado y es capaz de mantener dicho rendimiento en un nivel elevado para un tiempo de reacción prolongado añadiendo al sistema de reacción únicamente una pequeña cantidad de compuesto de molibdeno, y con una menor frecuencia de dicha adición, sino también porque el mismo puede exhibir una actividad catalítica moderada.

Otro objeto de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento para preparar de forma eficaz el catalizador mencionado anteriormente.

Aún otro objeto de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento para preparar un ácido carboxílico insaturado o un nitrilo insaturado (concretamente, ácido (met)acrílico o (met)acrilonitrilo) utilizando el catalizador mencionado anteriormente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un aspecto de la presente invención, se da a conocer un catalizador para su utilización en la oxidación o la amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa, que comprende un óxido representado por la siguiente fórmula (1):



en el que:

a, b, c y n son, respectivamente, las relaciones atómicas de vanadio (V), niobio (Nb), antimonio (Sb) y oxígeno (O), en relación con molibdeno (Mo),

en el que:

$$0,1 \leq a \leq 1,$$

$$0,01 \leq b \leq 1,$$

$$0,01 \leq c \leq 1, \text{ y}$$

n es el número de átomos de oxígeno necesario para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos

componentes presentes,

teniendo dicho catalizador una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g,

estando representada dicha relación de reducción por la siguiente fórmula (2):

$$5 \quad \text{relación de reducción (\%)} = ((n_0 - n) / n_0) \times 100 \quad (2)$$

en la que:

n es tal como se ha definido para la fórmula (1), y

n₀ es el número de átomos de oxígeno necesario cuando los otros elementos componentes de dicho óxido de fórmula (1) exhiben, respectivamente, los números de oxidación máximos de los otros elementos componentes.

10 En otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para preparar el catalizador mencionado anteriormente, que comprende las etapas de:

proporcionar una mezcla de materia prima acuosa que contiene compuestos de molibdeno, vanadio, niobio y antimonio,

secar dicha mezcla de materia prima acuosa para obtener un precursor del catalizador seco, y

15 calcar dicho precursor del catalizador seco en condiciones de calcinación, en las que la temperatura de calentamiento de dicho precursor del catalizador seco se eleva de forma continua o intermitente desde una temperatura menor de 400°C hasta una temperatura comprendida entre 550 y 700°C, en el que dichas condiciones de calcinación se ajustan de tal modo que dicho precursor del catalizador que se calcar tiene una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, en el
20 que dicha relación de reducción es tal como se ha definido anteriormente para el catalizador mencionado anteriormente,

obteniéndose un catalizador con una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g.

25 Para una fácil comprensión de la presente invención, a continuación se enumeran las características esenciales y diversas realizaciones preferentes de la misma.

1. Catalizador, para su utilización en la oxidación o la amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa, que comprende un óxido representado por la siguiente fórmula (1):



en el que:

30 a, b, c y n son, respectivamente, las relaciones atómicas de vanadio (V), niobio (Nb), antimonio (Sb) y oxígeno (O), en relación con molibdeno (Mo),

en el que:

$$0,1 \leq a \leq 1,$$

$$0,01 \leq b \leq 1,$$

$$35 \quad 0,01 \leq c \leq 1, \text{ y}$$

n es el número de átomos de oxígeno necesario para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos componentes presentes,

teniendo dicho catalizador una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g,

40 estando representada dicha relación de reducción por la siguiente fórmula (2):

$$\text{relación de reducción (\%)} = ((n_0 - n) / n_0) \times 100 \quad (2)$$

en la que:

n es tal como se ha definido para la fórmula (1), y

45 n₀ es el número de átomos de oxígeno necesario cuando los otros elementos componentes de dicho óxido de fórmula (1) exhiben, respectivamente, los números de oxidación máximos de los otros elementos componentes.

2. Catalizador, según el punto 1 anterior, en el que a, b y c en la fórmula (1) son como sigue:

$$0,1 \leq a \leq 0,3,$$

$$0,05 \leq b \leq 0,2,$$

$$0,1 \leq c \leq 0,3.$$

- 5 3. Catalizador, según los puntos 1 ó 2 anteriores, que comprende además un portador de sílice sobre el que se fija dicho óxido, en el que dicho portador de sílice está presente en una cantidad comprendida entre 20 y 60% en peso, en términos de SiO_2 , sobre la base del peso total de dicho óxido y dicho portador de sílice.
- 4 a 5. 4. Catalizador, según cualquiera de los puntos 1 a 3 anteriores, en el que n_0 en la fórmula (2) es de
- 10 de: 5. Procedimiento para preparar el catalizador, según el punto 1 anterior, que comprende las etapas
- proporcionar una mezcla de materia prima acuosa que contiene compuestos de molibdeno, vanadio, niobio y antimonio,
- secar dicha mezcla de materia prima acuosa para obtener un precursor del catalizador seco, y
- 15 calcinar dicho precursor del catalizador seco en condiciones de calcinación, en las que la temperatura de calentamiento de dicho precursor del catalizador seco se eleva de forma continua o intermitente desde una temperatura menor de 400°C hasta una temperatura comprendida entre 550 y 700°C , en el que dichas condiciones de calcinación se ajustan de tal modo que dicho precursor del catalizador que se calcina tiene una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C , en el que dicha relación de reducción es tal como se ha definido en el punto 1 anterior,
- 20 obteniéndose un catalizador con una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y $30 \text{ m}^2/\text{g}$.
6. Procedimiento, según el punto 5 anterior, en el que dicha mezcla de materia prima acuosa se obtiene mezclando una mezcla acuosa (A) que contiene compuestos de molibdeno, vanadio y antimonio, con un líquido acuoso (B) que contiene un compuesto de niobio.
- 25 7. Procedimiento, según el punto 6 anterior, en el que dicha mezcla acuosa (A) se obtiene calentando, a 50°C o más, compuestos de molibdeno, vanadio y antimonio en un disolvente acuoso.
8. Procedimiento según el punto 7 anterior, en el que, tras el calentamiento, se añade peróxido de hidrógeno a la mezcla acuosa (A).
- 30 9. Procedimiento, según el punto 8 anterior, en el que la cantidad de dicho peróxido de hidrógeno es tal que la relación molar (relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sb}$) de dicho peróxido de hidrógeno con respecto a dicho compuesto de antimonio, en términos de antimonio, está comprendida entre 0,01 y 20.
- 35 10. Procedimiento, según el punto 6 anterior, en el que dicho líquido acuoso (B) contiene un ácido dicarboxílico además de dicho compuesto de niobio, en el que la relación molar (relación molar ácido dicarboxílico/Nb) de dicho ácido dicarboxílico con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, está comprendida entre 1 y 4.
11. Procedimiento, según los puntos 6 ó 10 anteriores, en el que, como mínimo, una parte de dicho líquido acuoso (B) que contiene un compuesto de niobio se utiliza en forma de una mezcla del mismo con peróxido de hidrógeno.
- 40 12. Procedimiento, según el punto 11 anterior, en el que la cantidad de dicho peróxido de hidrógeno es tal que la relación molar (relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}$) de dicho peróxido de hidrógeno con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, está comprendida entre 0,5 y 20.
13. Procedimiento, según los puntos 6 ó 10 anteriores, en el que, como mínimo, una parte de dicho líquido acuoso (B) que contiene un compuesto de niobio se utiliza en forma de una mezcla del mismo con peróxido de hidrógeno y un compuesto de antimonio.
- 45 14. Procedimiento según el punto 13 anterior, en el que:
- la cantidad de dicho peróxido de hidrógeno es tal que la relación molar (relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}$) de dicho peróxido de hidrógeno con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, está comprendida entre 0,5 y 20, y
- 50 la cantidad de dicho compuesto de antimonio mezclado, como mínimo, con una parte de dicho líquido acuoso (B) y dicho peróxido de hidrógeno es tal que la relación molar (relación molar Sb/Nb) de dicho compuesto de antimonio, en términos de antimonio, con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, no es superior a 5.

15. Procedimiento, según el punto 5 anterior, en el que, como mínimo, una parte de dicha calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte, en el que:

cuando dicha calcinación se lleva a cabo por lotes, dicho gas inerte se suministra a una velocidad de flujo no menor de 50 litros N/hora/kg de dicho precursor del catalizador seco, y

5 cuando dicha calcinación se lleva a cabo en régimen continuo, dicho gas inerte se suministra a una velocidad de flujo no menor de 50 litros N/kg de dicho precursor del catalizador seco.

10 16. Procedimiento, según los puntos 5 ó 15 anteriores, en el que dicha calcinación comprende una calcinación preliminar y una calcinación final, en el que dicha calcinación preliminar se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250 y 400°C, y dicha calcinación final se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 550 y 700°C.

17. Procedimiento, según los puntos 5, 15 ó 16 anteriores, en el que, durante dicha calcinación, se añade un oxidante o un reductor a la atmósfera en la que se lleva a cabo dicha calcinación, de tal modo que se provoca que dicho precursor del catalizador que se calcina tenga una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C.

15 18. Procedimiento, según el punto 17 anterior, en el que el oxidante es oxígeno gaseoso.

19. Procedimiento, según el punto 17 anterior, en el que el reductor es amoníaco.

20. Procedimiento para preparar ácido acrílico o ácido metacrílico, que comprende hacer reaccionar propano o isobutano con oxígeno molecular en fase gaseosa en presencia del catalizador, según los puntos 1 a 4 anteriores.

20 21. Procedimiento para preparar acrilonitrilo o metacrilonitrilo, que comprende hacer reaccionar propano o isobutano con amoníaco y oxígeno molecular en fase gaseosa en presencia del catalizador, según cualquiera de los puntos 1 a 4 anteriores.

A continuación, la presente invención se describe con detalle.

25 El catalizador según la presente invención comprende molibdeno, vanadio, niobio y antimonio como elementos componentes del mismo.

El catalizador según la presente invención comprende un óxido representado por la siguiente fórmula (1):



en el que:

30 a, b, c y n son, respectivamente, las relaciones atómicas de vanadio (V), niobio (Nb), antimonio (Sb) y oxígeno (O), en relación con molibdeno (Mo),

en el que:

$$0,1 \leq a \leq 1,$$

$$0,01 \leq b \leq 1,$$

35 $0,01 \leq c \leq 1,$ y

n es el número de átomos de oxígeno necesario para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos componentes presentes.

40 En la fórmula (1) mencionada anteriormente, resulta preferente que a, b y c (que representan respectivamente las relaciones atómicas de vanadio (V), niobio (Nb) y antimonio (Sb), en relación con molibdeno (Mo)) sean como sigue: $0,1 \leq a \leq 0,5$, $0,01 \leq b \leq 0,5$, $0,01 \leq c \leq 0,5$, más ventajosamente $0,1 \leq a \leq 0,3$, $0,05 \leq b \leq 0,2$, $0,1 \leq c \leq 0,3$.

45 Cuando el modo de reacción es una reacción en lecho fluidizado, se requiere que el catalizador tenga una resistencia elevada. En consecuencia, en tal caso, resulta preferente que el catalizador según la presente invención se utilice en una forma tal que el óxido de fórmula (1) esté soportado sobre una cantidad suficiente de un portador de sílice para proporcionar una resistencia satisfactoria.

Cuando el catalizador según la presente invención comprende además un portador de sílice, resulta preferente que el mismo tenga el óxido fijado sobre sí mismo, estando presente dicho portador de sílice en una cantidad comprendida entre 20 y 60% en peso, más ventajosamente entre 30 y 50 % en peso, en términos de SiO₂, sobre la base del peso total del óxido y el portador de sílice.

50 Cuando la cantidad de portador de sílice en el catalizador es menor del 20% en peso, la resistencia

del catalizador se vuelve insatisfactoria, de tal modo que es probable que el mismo se vuelva pulverulento durante la reacción y se escape del reactor, lo que supone problemas por el hecho de que se vuelve imposible llevar a cabo una reacción estable a escala comercial y de que tiene desventajas económicas, ya que se tiene que suministrar una cantidad adicional de catalizador para compensar la pérdida del mismo.

5 Por otro lado, cuando la cantidad del portador de sílice en el catalizador es mayor del 60% en peso, no se puede alcanzar una actividad satisfactoria y, por consiguiente, aumenta la cantidad de catalizador necesaria para la reacción. Especialmente en el caso en el que el modo de reacción es una reacción en lecho fluidizado, cuando la cantidad del portador de sílice en el catalizador es mayor del 60% en peso, la gravedad específica del catalizador se vuelve demasiado pequeña, dificultando la consecución de un flujo excelente.

10 El catalizador según la presente invención tiene una relación de reducción comprendida entre 8 y 12%, preferentemente entre 9 y 11%. Cuando la relación de reducción es menor de 8%, la selectividad por el producto deseado se vuelve baja, y además la actividad del catalizador se vuelve extremadamente baja. Por otro lado, cuando la relación de reducción es mayor de 12%, la actividad del catalizador se vuelve baja, y además la selectividad por el producto deseado se vuelve extremadamente baja.

15 En la presente invención, la relación de reducción está representada por la siguiente fórmula (2):

$$\text{relación de reducción (\%)} = ((n_0 - n) / n_0) \times 100 \quad (2)$$

en la que:

n es tal como se ha definido para la fórmula (1), y

20 n_0 es el número de átomos de oxígeno necesario cuando los otros elementos componentes de dicho óxido de fórmula (1) exhiben, respectivamente, los números de oxidación máximos de los otros elementos componentes.

25 En la fórmula (2), n_0 se puede obtener calculándolo a partir de las relaciones de los elementos componentes contenidos en la materia prima utilizada. Los números máximos de oxidación de los elementos componentes son como siguen: el molibdeno tiene un número máximo de oxidación de 6; el vanadio tiene un número máximo de oxidación de 5; el niobio tiene un número máximo de oxidación de 5, y el antimonio tiene un número máximo de oxidación de 5. Cuando el catalizador contiene un elemento componente (por ejemplo, tungsteno) distinto de molibdeno, vanadio, niobio, antimonio y oxígeno, n y n_0 se determinan de tal modo que se reflejan la valencia del otro elemento componente y la relación atómica del otro elemento componente, en relación con el molibdeno.

Resulta preferente que n_0 en la fórmula (2) sea de 4 a 5.

30 En la presente invención, la superficie específica del catalizador se mide mediante el método BET, concretamente el método sobre la base de la isoterma de adsorción BET (es decir, la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller). La superficie específica del catalizador según la presente invención es de 5 a 30 m²/g, preferentemente de 7 a 20 m²/g.

35 Cuando la superficie específica del catalizador es menor de 5 m²/g, no se puede obtener una actividad satisfactoria del catalizador, ni un rendimiento elevado del producto deseado. Por otro lado, cuando la superficie específica del catalizador es mayor de 30 m²/g, no es seguro que se pueda obtener ningún aumento de la actividad, y es más bien probable que el rendimiento se vuelva pobre y la actividad se degrade drásticamente. Además, surge un problema por el hecho de que, en el caso de una reacción de amoxidación, el amonio utilizado como materia prima se quema y se desperdicia sin utilizarse para la preparación del producto deseado.

40 Con respecto al efecto de la adición de un compuesto de molibdeno durante una reacción de oxidación o de amoxidación catalíticas con el propósito de mantener el rendimiento del producto deseado, los presentes inventores han descubierto, sorprendentemente, que la superficie específica del catalizador utilizado tiene una gran influencia sobre el efecto de dicha adición. Cuando la superficie específica del catalizador es menor de 5 m²/g, prácticamente no se alcanza ningún efecto mediante la adición de un compuesto de molibdeno. Cuando la superficie específica del catalizador es mayor de 30 m²/g, el efecto de la adición de un compuesto de molibdeno se puede apreciar durante cierto tiempo, pero se perderá en breve, es decir, que en poco tiempo se produce una degradación del catalizador que hace necesario el aumento de la cantidad de compuesto de molibdeno añadido y de la frecuencia de adición del mismo. La razón por la que la superficie específica del catalizador tiene tanta influencia sobre el efecto de la adición de un compuesto de molibdeno todavía no ha sido establecida. Sin embargo, se supone que, cuando la superficie específica del catalizador es menor de 5 m²/g, la superficie específica efectiva de la especie activa del catalizador se vuelve demasiado pequeña, impidiendo que la misma reciba en toda su plenitud el efecto de la adición de un compuesto de molibdeno. Asimismo, se supone que, cuando la superficie específica del catalizador es mayor de 30 m²/g, porque la superficie específica efectiva de la especie activa del catalizador es mayor de 30 m²/g, el escape del molibdeno de la especie activa del catalizador se acelera mucho, lo que resulta desventajoso.

55 En la presente invención, la actividad del catalizador se puede representar mediante la actividad medida a una temperatura de reacción de 440°C. Comercialmente, resulta preferente que la actividad esté

comprendida entre 1,5 y 10 ($\times 10^3$ hora⁻¹), más ventajosamente entre 2 y 6 ($\times 10^3$ hora⁻¹), y aún más ventajosamente entre 2 y 4 ($\times 10^3$ hora⁻¹). En la presente invención, la actividad del catalizador se define mediante la siguiente fórmula:

$$\text{actividad (hora}^{-1}\text{)} = -3.600 / (\text{tiempo de contacto}) \times \ln((100 - \text{conversión de propano o isobutano}) / 100)$$

5 (donde ln es logaritmo natural)

A continuación, se describe con detalle el procedimiento para preparar el catalizador según la presente invención.

El catalizador según la presente invención se puede preparar de forma eficaz, por ejemplo, mediante un procedimiento para preparar el catalizador según la presente invención, que comprende las etapas de:

10 proporcionar una mezcla de materia prima acuosa que contiene compuestos de molibdeno, vanadio, niobio y antimonio,

secar dicha mezcla de materia prima acuosa para obtener un precursor del catalizador seco, y

15 calcinar dicho precursor del catalizador seco en condiciones de calcinación, en las que la temperatura de calentamiento de dicho precursor del catalizador seco se eleva de forma continua o intermitente desde una temperatura menor de 400°C hasta una temperatura comprendida entre 550 y 700°C, en el que dichas condiciones de calcinación se ajustan de tal modo que dicho precursor del catalizador que se calcina tiene una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, en el que dicha relación de reducción es tal como se ha definido anteriormente para el catalizador según la presente invención,

20 obteniéndose un catalizador con una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g.

A continuación se describe con detalle el procedimiento para preparar el catalizador según la presente invención. Dicho procedimiento para preparar el catalizador según la presente invención comprende las siguientes etapas: una etapa para proporcionar una mezcla de materia prima acuosa, una etapa para secar la mezcla de materia prima acuosa a efectos de obtener un precursor del catalizador seco, y una etapa para calcinar el precursor del catalizador seco. A continuación, se describen con detalle dichas etapas.

<Etapa de preparación de la mezcla de materia prima acuosa>

30 Con respecto al compuesto de molibdeno utilizado como fuente de molibdeno en la etapa de preparación de la mezcla de materia prima acuosa en el procedimiento según la presente invención, no existe ninguna limitación particular. Los ejemplos preferentes de compuestos de molibdeno incluyen heptamolibdato de amonio y similares.

Con respecto al compuesto de vanadio como fuente de vanadio, se pueden utilizar ventajosamente metavanadato de amonio y similares.

35 Con respecto al compuesto de niobio como fuente de niobio, se puede utilizar, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en ácido nióbico, una sal ácida inorgánica de niobio, una sal ácida orgánica de niobio y similares. De los anteriores, resulta preferente el ácido nióbico.

El ácido nióbico está representado por la siguiente fórmula: Nb₂O₅·nH₂O, también conocido como "hidróxido de niobio" u "óxido de niobio hidrato".

40 Tal como se describe en la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. Hei 11-47598, con respecto al ácido nióbico, resulta preferente utilizarlo en forma de mezcla acuosa que contiene ácido nióbico, un ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido oxálico) y amoníaco, estando comprendida la relación molar (relación molar ácido dicarboxílico/Nb) del ácido dicarboxílico con respecto al ácido nióbico, en términos de niobio, dentro del intervalo entre 1 y 4, y siendo la relación molar (relación molar amoníaco/Nb) del amoníaco con respecto al ácido nióbico, en términos de niobio, de 2 o menor.

45 Con respecto al compuesto de antimonio como fuente de antimonio, se puede utilizar ventajosamente óxido de antimonio o similares. Resulta especialmente preferente el trióxido de diantimonio.

En caso de preparar un catalizador según la presente invención fijado sobre un portador de sílice, se pueden utilizar ventajosamente como fuente de sílice un hidrosol de sílice o un humo de sílice.

50 En la presente invención, se utiliza generalmente agua como medio acuoso, pero para ajustar la solubilidad de los compuestos en el medio acuoso, si se desea, se puede utilizar agua que contiene un alcohol en una cantidad comprendida dentro de un intervalo que no provoque ningún efecto negativo sobre el catalizador obtenido. Los ejemplos de alcoholes utilizados en la presente invención incluyen alcoholes C₁-C₄ y similares.

A continuación, se describe un ejemplo específico de un método para preparar una mezcla acuosa

de materia prima tomando como ejemplo el caso en el que se utilizan los compuestos de materia prima preferentes mencionados anteriormente como fuentes de los elementos componentes del catalizador de óxido según la presente invención.

5 Se añaden heptamolibdato de amonio, metavanadato de amonio y trióxido de diantimonio al agua, seguido de calentamiento de la mezcla resultante para obtener una mezcla acuosa (A). Resulta preferente que el calentamiento se lleve a cabo mientras se agita la mezcla. Resulta preferente que la temperatura de calentamiento sea de 50°C o más, más ventajosamente comprendida dentro del intervalo entre 50°C y el punto de ebullición, aún más ventajosamente comprendida dentro del intervalo entre 70°C y el punto de ebullición. Resulta aún más preferente que la temperatura de calentamiento esté comprendida entre 80 y 100°C. El calentamiento se puede llevar a cabo bajo reflujo utilizando un equipo de reflujo con condensador. Generalmente, en caso de calentar a reflujo, el punto de ebullición está comprendido aproximadamente entre 101 y 102°C. El tiempo de calentamiento es preferentemente de 0,5 horas o más. Cuando la temperatura de calentamiento es baja (por ejemplo, menor de 50°C), el tiempo de calentamiento debe ser prolongado. Cuando la temperatura de calentamiento está comprendida dentro del intervalo preferente entre 80 y 100°C, el tiempo de calentamiento está comprendido preferentemente dentro del intervalo entre 1 y 5 horas.

15 Resulta preferente que, tras el calentamiento, se añada peróxido de hidrógeno a la mezcla acuosa (A). Mediante esta operación, el molibdeno y el vanadio que se han reducido durante la preparación de la mezcla acuosa (A) se pueden oxidar por la acción del peróxido de hidrógeno añadido a la mezcla acuosa (A). Cuando el peróxido de hidrógeno se añade a la mezcla acuosa (A), resulta preferente que la cantidad de peróxido de hidrógeno sea tal que la relación molar (relación molar H_2O_2/Sb) de peróxido de hidrógeno con respecto al compuesto de antimonio, en términos de antimonio, esté comprendida entre 0,01 y 20, más ventajosamente entre 0,5 y 3, aún más ventajosamente entre 1 y 2,5. Resulta preferente, tras la adición de peróxido de hidrógeno, agitar la mezcla acuosa (A) a una temperatura comprendida entre 30 y 70°C durante un período de 30 minutos a 2 horas.

20 Se añade un compuesto de niobio (por ejemplo, ácido nióbico) al agua, seguido del calentamiento de la mezcla resultante para obtener un líquido acuoso (B). Resulta preferente que la temperatura de calentamiento esté comprendida entre 50 y 100°C, más ventajosamente entre 70 y 99°C, aún más ventajosamente entre 80 y 98°C. Resulta preferente que el líquido acuoso (B) contenga un ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido oxálico) además del compuesto de niobio, en el que la relación molar (relación molar ácido dicarboxílico/Nb) de dicho ácido dicarboxílico con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, está comprendida entre 1 y 4, más ventajosamente entre 2 y 4. Es decir, en este caso, se añaden ácido nióbico y ácido oxálico al agua, seguido de calentamiento y agitación de la mezcla resultante para obtener un líquido acuoso (B).

25 Como ejemplo específico de un método para preparar el líquido acuoso (B) mencionado anteriormente, se puede mencionar un método que comprende las siguientes etapas (1) a (3):

35 (1) mezclar agua, un ácido dicarboxílico (por ejemplo, ácido oxálico) y un compuesto de niobio (por ejemplo, ácido nióbico) para obtener una solución acuosa preliminar con contenido en niobio o una semisolución acuosa con contenido en niobio en la que está suspendida una parte del compuesto de niobio;

(2) enfriar dicha solución acuosa preliminar con contenido en niobio o dicha semisolución acuosa con contenido en niobio para precipitar una parte del ácido dicarboxílico; y

40 (3) eliminar el ácido dicarboxílico precipitado de la solución acuosa preliminar con contenido en niobio, o eliminar el ácido dicarboxílico precipitado y el compuesto de niobio suspendido de la semisolución acuosa con contenido en niobio,

obteniendo un líquido acuoso (B) con contenido en niobio.

Habitualmente, el líquido acuoso (B) obtenido en el método anterior tiene una relación molar ácido dicarboxílico/Nb comprendida entre 2 y 4.

45 En la etapa (1) de este método, resulta especialmente preferente utilizar ácido oxálico como ácido dicarboxílico. Con respecto al compuesto de niobio utilizado en la etapa (1) de este método, se pueden mencionar el ácido nióbico y el hidrogenooxalato de niobio. Estos compuestos de niobio se pueden utilizar en forma de sólido o en forma de dispersión en un medio apropiado.

50 Cuando se utiliza hidrogenooxalato de niobio como compuesto de niobio, el ácido dicarboxílico puede no utilizarse. Cuando se utiliza ácido nióbico como compuesto de niobio, para eliminar las impurezas ácidas con las que se puede haber contaminado el ácido nióbico durante su producción, el mismo se puede lavar con una solución acuosa de amoníaco y/o agua antes de su utilización.

55 Resulta preferente utilizar un compuesto de niobio recién preparado como compuesto de niobio. Sin embargo, en el método mencionado anteriormente, se puede utilizar un compuesto de niobio ligeramente desnaturalizado (por ejemplo, por deshidratación) como resultado de un almacenamiento prolongado y similares.

En la etapa (1) de este método, la disolución del compuesto de niobio se puede potenciar mediante la adición de una pequeña cantidad de amoníaco acuoso o por calentamiento.

La concentración del compuesto de niobio (en términos de niobio) en la solución acuosa preliminar o semisolución acuosa que contiene niobio se selecciona preferentemente comprendida dentro del intervalo entre 0,2 y 0,8 mol/kg de solución o semisolución. El ácido dicarboxílico se utiliza preferentemente en una cantidad tal que la relación molar del ácido dicarboxílico con respecto al compuesto de niobio, en términos de niobio, es aproximadamente de 3 a 6. Cuando se utiliza una cantidad en exceso de ácido dicarboxílico, se puede disolver una gran cantidad del compuesto de niobio en la solución acuosa de ácido dicarboxílico; sin embargo, es probable que surja una desventaja por el hecho de que la cantidad de ácido dicarboxílico que precipita al enfriar la solución acuosa o semisolución preliminar que contiene niobio se vuelve demasiado grande, disminuyendo de este modo la utilización del ácido dicarboxílico. Por otro lado, cuando se utiliza una cantidad insatisfactoria de ácido dicarboxílico, es probable que surja una desventaja por el hecho de que una gran cantidad del compuesto de niobio permanece sin disolver y queda suspendida en la solución acuosa del ácido dicarboxílico, formando una semisolución, eliminándose de dicha semisolución el compuesto de niobio suspendido y disminuyendo de este modo el grado de utilización del mismo.

La operación de enfriamiento de la etapa (2) no está particularmente limitada. Dicho enfriamiento se puede llevar a cabo sencillamente, por ejemplo, utilizando hielo.

La eliminación del ácido dicarboxílico precipitado (o el ácido dicarboxílico precipitado y el compuesto de niobio dispersado) en la etapa (3) se puede llevar a cabo fácilmente mediante un método convencional, por ejemplo, por decantación o filtración.

Cuando la relación molar ácido dicarboxílico/Nb de la solución acuosa con contenido en niobio obtenida está fuera del intervalo comprendido entre 2 y 4, se pueden añadir el compuesto de niobio o el ácido dicarboxílico al líquido acuoso (B) para que la relación molar ácido dicarboxílico/Nb de la solución esté dentro del intervalo mencionado anteriormente. Sin embargo, en general, dicha operación resulta innecesaria, dado que se puede preparar un líquido acuoso (B) con una relación molar ácido dicarboxílico/Nb comprendida dentro del intervalo entre 2 y 4 controlando apropiadamente la concentración del compuesto de niobio, la relación del ácido dicarboxílico con respecto al compuesto de niobio y la temperatura de enfriamiento de la solución o semisolución acuosa preliminar con contenido en niobio mencionada anteriormente.

De este modo, el líquido acuoso (B) se puede preparar del modo descrito anteriormente. Sin embargo, el líquido acuoso (B) también se puede preparar de tal modo que contiene otro u otros componente o componentes.

Específicamente, resulta preferente que, como mínimo, una parte del líquido acuoso (B), que contiene un compuesto de niobio o contiene una mezcla de un compuesto de niobio y un ácido dicarboxílico, se utilice en forma de una mezcla del mismo con peróxido de hidrógeno. En este caso, resulta más preferente que la cantidad de peróxido de hidrógeno sea tal que la relación molar (relación molar H_2O_2/Nb) de peróxido de hidrógeno con respecto al compuesto de niobio, en términos de niobio, esté comprendida entre 0,5 y 20, más ventajosamente entre 1 y 20.

También resulta preferente que, como mínimo, una parte del líquido acuoso (B), que contiene un compuesto de niobio o contiene una mezcla de un compuesto de niobio y un ácido dicarboxílico, se utilice en forma de una mezcla del mismo con peróxido de hidrógeno y un compuesto de antimonio (por ejemplo, trióxido de diantimonio). En este caso, resulta más preferente que la cantidad del peróxido de hidrógeno sea tal que la relación molar (relación molar H_2O_2/Nb) del peróxido de hidrógeno con respecto al compuesto de niobio, en términos de niobio, esté comprendida entre 0,5 y 20, más ventajosamente entre 1 y 20; y que la cantidad de compuesto de antimonio mezclado, como mínimo, con una parte del líquido acuoso (B) y el peróxido de hidrógeno, sea tal que la relación molar (relación molar Sb/Nb) del compuesto de antimonio, en términos de antimonio, con respecto al compuesto de niobio, en términos de niobio, sea no mayor de 5, y más ventajosamente esté comprendida entre 0,01 y 2.

La mezcla acuosa (A) y el líquido acuoso (B) se mezclan en una relación apropiada de acuerdo con la composición deseada del catalizador para obtener una mezcla de materia prima acuosa. Generalmente, la mezcla de materia prima acuosa se obtiene en forma de suspensión. Generalmente, el contenido del medio acuoso en la mezcla de materia prima acuosa está comprendido entre el 50 y menos del 100% en peso, preferentemente entre el 70 y el 95% en peso, más preferentemente entre el 75 y el 90% en peso.

En el caso de preparar un catalizador fijado sobre un portador de sílice según la presente invención, la mezcla de materia prima acuosa se prepara de tal modo que contiene una fuente de sílice (concretamente, un hidrosol de sílice o humo de sílice). La cantidad de la fuente de sílice se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con la cantidad del portador de sílice en el catalizador que se desea obtener.

<Etapa de secado>

La mezcla de materia prima acuosa obtenida anteriormente se seca para obtener un precursor del catalizador seco. Dicho secado se puede llevar a cabo por métodos convencionales, tales como secado por pulverización o secado por evaporación. Resulta preferente utilizar un método de secado por pulverización para obtener un precursor del catalizador seco fino y esférico. Dicho secado por pulverización se puede llevar a cabo por

centrifugación, por el método de boquilla de flujo de dos fases o mediante el método de boquilla de alta presión. Como fuente de calor para el secado, resulta preferente utilizar aire calentado por vapor, un calentador eléctrico y similares. Resulta preferente que la temperatura del secador por vaporización en la entrada a la sección de secado del mismo esté comprendida entre 150 y 300°C, y que la temperatura del secador por vaporización a la salida de la sección de secado del mismo esté comprendida entre 100 y 160°C.

<Etapa de calcinación>

En la etapa de calcinación, el precursor del catalizador seco obtenido en la etapa de secado se calcina de tal modo que se obtiene un catalizador de óxido. La calcinación se puede llevar a cabo utilizando un horno rotativo, un horno de lecho fluidizado o similares. Cuando la calcinación del precursor del catalizador seco se lleva a cabo en estado estacionario, pueden surgir problemas por el hecho de que el precursor del catalizador seco no se puede calcinar de forma homogénea, lo que conlleva un deterioro de las propiedades del catalizador obtenido y la rotura o resquebrajamiento del mismo.

La calcinación se lleva a cabo de tal modo que el catalizador de óxido obtenido puede tener una relación de reducción comprendida entre 8 y 12%, y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g. Específicamente, la calcinación se lleva a cabo en condiciones de calcinación, en las que la temperatura de calentamiento de dicho precursor del catalizador seco se eleva de forma continua o intermitente desde una temperatura menor de 400°C hasta una temperatura comprendida entre 550 y 700°C, en el que dichas condiciones de calcinación se ajustan de tal modo que dicho precursor del catalizador que se calcina tiene una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, obteniéndose un catalizador que presenta una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g.

La calcinación se puede llevar a cabo en aire o bajo un flujo de aire. Sin embargo, como mínimo, una parte de la calcinación se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, bajo un flujo de gas inerte), tal como nitrógeno gaseoso, sustancialmente desprovisto de oxígeno.

Especialmente cuando la etapa de preparación de la mezcla de materia prima acuosa mencionada anteriormente contiene una operación en la que se añade peróxido de hidrógeno a la mezcla acuosa (A), oxidándose el molibdeno y el vanadio en la mezcla acuosa (A) prácticamente hasta sus respectivos números máximos de oxidación, resulta preferente que la calcinación del precursor del catalizador seco obtenido se lleve a cabo bajo un flujo de gas inerte, tal como nitrógeno gaseoso, sustancialmente desprovisto de oxígeno. Generalmente, el precursor del catalizador seco contiene un radical amonio, un ácido orgánico, un ácido inorgánico y similares, así como cierta cantidad de agua. Cuando la calcinación se lleva a cabo bajo un flujo de gas inerte sustancialmente desprovisto de oxígeno, los compuestos contenidos en el precursor del catalizador seco sufren evaporación, descomposición y similares, y dichas evaporación, descomposición y similares provocan una reducción de los elementos componentes del precursor del catalizador. Cuando los elementos componentes del precursor del catalizador seco que se pretende someter a calcinación exhiben respectivamente casi sus números máximos de oxidación, el intervalo deseado de relación de reducción del catalizador se puede alcanzar simplemente llevando a cabo la calcinación de tal modo que se provoque la reducción de los elementos componentes durante la calcinación; así, en este caso, la calcinación se puede llevar a cabo de un modo sencillo y comercialmente ventajoso.

Por otro lado, también es posible añadir un oxidante o un reductor a la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación, obteniéndose el intervalo deseado de relación de reducción.

Cuando la calcinación se lleva a cabo por lotes, el gas inerte se suministra a una velocidad de flujo no menor de 50 litros N/hora/kg del precursor del catalizador seco, preferentemente comprendido dentro del intervalo entre 50 y 5.000 litros N/hora/kg del precursor del catalizador seco, más preferentemente comprendido dentro del intervalo entre 50 y 3.000 litros N/hora/kg del precursor del catalizador seco (donde «litros N» se refiere a litros medidos en condiciones normales de temperatura y presión, concretamente a 0°C y 1 atm).

Cuando la calcinación se lleva a cabo en régimen continuo, el gas inerte se suministra a una velocidad de flujo no menor de 50 litros N/hora/kg del precursor del catalizador seco, preferentemente comprendida dentro del intervalo entre 50 y 5.000 litros N/hora/kg del precursor del catalizador seco, más preferentemente comprendida dentro del intervalo entre 50 y 3.000 litros N/hora/kg del precursor del catalizador seco. En el caso en el que la calcinación se lleva a cabo en régimen continuo, no existe ninguna limitación particular con respecto a las direcciones del flujo de gas inerte y el precursor del catalizador seco, y el gas inerte y el precursor del catalizador seco se pueden suministrar en un modo de contraflujo o en un modo de flujo paralelo. Sin embargo, resulta preferente el modo de contraflujo, dado que las sustancias gaseosas se generan en el precursor del catalizador seco, y una pequeña cantidad de aire entra en el aparato de calcinación junto con el precursor del catalizador seco.

Generalmente, la relación de reducción del catalizador está influenciada por los siguientes factores: las cantidades de sustancias orgánicas contenidas en el precursor del catalizador seco, tales como un ácido oxálico; la cantidad de radical amonio derivado de una sal de amonio utilizada como materia prima; la velocidad de elevación de la temperatura de calentamiento en el momento de iniciar la calcinación; la cantidad de gas inerte, en el caso en el que la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte; y la temperatura y duración de la calcinación, en el caso en el que la misma se lleva a cabo en atmósfera de aire. Para obtener un

5 catalizador con una relación de reducción comprendida dentro del intervalo entre 8 y 12%, es importante calcinar el precursor del catalizador seco en condiciones de calcinación, en las que la temperatura de calentamiento del precursor del catalizador seco se eleva desde una temperatura menor de 400°C para descomponer el radical oxalato, el radical amonio y similares contenidos en el precursor del catalizador seco, completando de este modo sustancialmente la generación de gas en el precursor del catalizador, de tal modo que el precursor del catalizador que se calcina presenta una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C.

10 Por otro lado, la superficie específica del catalizador de óxido obtenido está influenciada por la temperatura de calentamiento y la duración de la calcinación final (calentamiento final), y por la cantidad del portador de sílice en el caso de un catalizador que comprende un portador de sílice sobre el que se fija el óxido. Sin embargo, la superficie específica del catalizador de óxido obtenido se ve ampliamente influenciada, especialmente por la relación de reducción del precursor del catalizador en el momento en el que la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, y por la temperatura final de calentamiento de la calcinación. La etapa final de la calcinación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 550 y 700°C durante un período comprendido entre 0,5 y 20 horas. Cuanto mayor es la temperatura final de calentamiento y más prolongada la duración del calentamiento final, menor es la superficie específica del catalizador obtenido. Además, cuanto menor es la relación de reducción del precursor del catalizador en el momento en el que la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, menor es la superficie específica del catalizador obtenido; y, por consiguiente, cuanto mayor es la relación de reducción del precursor del catalizador en el momento en el que la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, mayor es la superficie específica del catalizador obtenido. Para obtener un catalizador con una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g, resulta especialmente importante calcinar el precursor del catalizador seco en condiciones de calcinación, en las que el precursor del catalizador que se calcina tiene una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, y llevar a cabo la etapa final de calcinación a una temperatura de calentamiento comprendida entre 550 y 700°C.

25 La calcinación se puede llevar a cabo en una sola etapa; sin embargo, con el propósito de preparar de forma eficaz un catalizador con una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g, resulta preferente que la calcinación comprenda una calcinación preliminar y una calcinación final, llevándose a cabo la calcinación preliminar a una temperatura comprendida entre 250 y 400°C y la calcinación final a una temperatura comprendida entre 550 y 700°C. La calcinación preliminar y la calcinación final se pueden llevar a cabo sucesivamente o de forma completamente separada. Además, la calcinación preliminar y la calcinación final se pueden llevar a cabo en múltiples etapas.

30 Para medir la relación de reducción del precursor del catalizador que se calcina, se puede extraer rápidamente del aparato de calcinación una muestra que se encuentra a la temperatura de calentamiento. Sin embargo, dado que la temperatura de calentamiento es elevada, es posible que el precursor del catalizador extraído se oxide, dado que entra en contacto con el aire, lo que provoca que la relación de reducción del precursor del catalizador se modifique. Por consiguiente, para prevenir la modificación de la relación de reducción del precursor del catalizador, resulta deseable que el precursor del catalizador que se calcina se deje enfriar in situ a temperatura ambiente antes de ser extraído del aparato de calcinación, utilizándose dicho precursor del catalizador extraído de este modo como muestra representativa.

40 Como ejemplos específicos de métodos para provocar que el precursor del catalizador que se calcina tenga una relación de reducción dentro del intervalo deseado cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, se pueden mencionar los siguientes: un método que incluye el control de la temperatura de calcinación preliminar; un método que incluye la adición de un oxidante, tal como oxígeno, a la atmósfera en la que se lleva a cabo dicha calcinación; un método que incluye la adición de un reductor a la atmósfera en la que se lleva a cabo dicha calcinación; y un método que consiste en utilizar de forma combinada los métodos mencionados anteriormente. A continuación, se describe con detalle cada método.

50 El "método que incluye el control de la temperatura de calcinación preliminar" mencionado anteriormente es un método en el que la temperatura de la calcinación preliminar se controla de tal modo que se provoca que el precursor del catalizador que se calcina tenga una relación de reducción dentro del intervalo deseado cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C. Generalmente, cuanto menor es la temperatura de calcinación preliminar, menor es la relación de reducción del precursor del catalizador que se calcina; y cuanto mayor es la temperatura de calcinación preliminar, mayor es la relación de reducción del precursor del catalizador que se calcina. De este modo, la relación de reducción del precursor del catalizador que se calcina se puede ajustar controlando la temperatura de calcinación preliminar.

55 Cuando se lleva a cabo la calcinación del precursor del catalizador seco, la temperatura de calentamiento del precursor del catalizador seco se eleva de forma continua o intermitente desde una temperatura menor de 400°C, más preferentemente menor de 250°C.

60 La calcinación preliminar se lleva a cabo preferentemente bajo un flujo de gas inerte, a una temperatura de calentamiento comprendida entre 250 y 400°C, más ventajosamente comprendida entre 300 y 400°C. Resulta preferente mantener la temperatura de calentamiento a un nivel constante comprendido entre 250 y 400°C; sin embargo, la temperatura de calentamiento puede fluctuar o se puede elevar o disminuir lentamente

dentro del intervalo comprendido entre 250 y 400°C. Resulta preferente mantener la temperatura de calentamiento durante 30 minutos o más, más ventajosamente de 3 a 12 horas.

La elevación de la temperatura de calentamiento antes de alcanzar la temperatura de calcinación preliminar se puede llevar a cabo a una velocidad constante, de tal modo que el perfil de elevación de la temperatura es una línea recta, o a una velocidad no constante, de tal modo que el perfil de elevación de la temperatura es una curva convexa o cóncava.

Con respecto a la velocidad promedio de elevación de la temperatura durante la elevación de la temperatura de calentamiento antes de alcanzar la temperatura de calcinación preliminar, no existe ninguna limitación; sin embargo, la misma está generalmente comprendida entre aproximadamente 0,1 y 15°C/min, preferentemente entre 0,5 y 5°C/min, más preferentemente entre 1 y 2°C/min.

El "método que incluye la adición de un oxidante, tal como oxígeno, a la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación" mencionado anteriormente para provocar que el precursor del catalizador que se calcina tenga una relación de reducción comprendida dentro del intervalo deseado cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, se trata de un método que se puede utilizar con el propósito de disminuir la relación de reducción del catalizador obtenido. El término "calcinación" se refiere indistintamente a una o a ambas entre la calcinación preliminar o a la calcinación final. El "oxidante" que se añade a la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación se refiere a un oxidante contenido en el gas inerte suministrado al aparato de calcinación. La cantidad de oxidante añadido se ajusta controlando la concentración de oxidante del gas inerte suministrado al aparato de calcinación. La relación de reducción se puede controlar añadiendo un oxidante a la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación. Cuando se utiliza oxígeno como oxidante, resulta preferente suministrar aire (o gas inerte que contiene aire) al aparato de calcinación, utilizando de este modo el oxígeno del aire como oxidante.

El "método que incluye la adición de un reductor a la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación" mencionado anteriormente para provocar que el precursor del catalizador que se calcina tenga una relación de reducción comprendida dentro del intervalo deseado cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, es un método que se puede utilizar con el propósito de aumentar la relación de reducción del catalizador obtenido. El término "calcinación" se refiere indistintamente a una o a ambas entre la calcinación preliminar o la calcinación final. El "reductor" que se añade a la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación se refiere a un reductor contenido en el gas inerte suministrado al aparato de calcinación. La cantidad de reductor añadido se ajusta controlando la concentración de reductor del gas inerte suministrado al aparato de calcinación. La relación de reducción se puede controlar añadiendo un reductor a la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación. Generalmente, se puede utilizar amoníaco como reductor.

En el caso en el que el precursor del catalizador que se calcina no presenta un valor deseado de relación de reducción cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, se puede adoptar la medida de añadir un oxidante o un reductor a la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación, ajustando de este modo la relación de reducción, calculándose la cantidad necesaria de oxidante o reductor a partir de la diferencia entre la relación de reducción real y la relación de reducción deseada.

La calcinación final se lleva a cabo preferentemente bajo un flujo de gas inerte, a una temperatura de calentamiento comprendida entre 550 y 700°C, más ventajosamente comprendida entre 580 y 650°C. Resulta preferente mantener la temperatura de calentamiento a un nivel constante comprendido dentro del intervalo entre 550 y 700°C; sin embargo, la temperatura de calentamiento puede fluctuar o se puede elevar o disminuir lentamente dentro del intervalo entre 550 y 700°C. Resulta preferente que la calcinación final se lleve a cabo durante un período comprendido entre 0,5 y 20 horas, más ventajosamente entre 1 y 8 horas. Durante la calcinación final, con el propósito de ajustar la relación de reducción del precursor del catalizador que se calcina, si se desea, se puede añadir un oxidante (por ejemplo, oxígeno) o un reductor (por ejemplo, amoníaco) a la atmósfera de calcinación final bajo un flujo de gas inerte.

La elevación de la temperatura de calentamiento tras la calcinación preliminar y antes de alcanzar la temperatura de calcinación final se puede llevar a cabo a una velocidad constante, de tal modo que el perfil de elevación de la temperatura es una línea recta, o a una velocidad no constante, de tal modo que el perfil de elevación de la temperatura es una curva convexa o cóncava.

Con respecto a la velocidad promedio de elevación de la temperatura durante la elevación de la temperatura de calentamiento tras la calcinación preliminar y antes de alcanzar la calcinación final, no existe ninguna limitación; sin embargo, la misma está generalmente comprendida dentro del intervalo entre aproximadamente 0,1 y 15°C/min, preferentemente entre 0,5 y 10°C/min, más preferentemente entre 1 y 5°C/min.

Con respecto a la velocidad promedio de disminución de la temperatura durante la disminución de la temperatura de calentamiento tras la compleción de la calcinación final, generalmente está comprendida dentro del intervalo entre aproximadamente 0,01 y 100°C/min, preferentemente entre 0,05 y 100°C/min, más preferentemente entre 0,1 y 50°C/min, aún más preferentemente entre 0,5 y 10°C/min. También resulta preferente, durante la disminución de la temperatura, mantener temporalmente la temperatura de calentamiento a una temperatura menor que la temperatura de calcinación final, siendo la temperatura mantenida temporalmente menor que la temperatura de calcinación final en 5°C, más ventajosamente en 10°C, aún más ventajosamente en 50°C. El

período durante el cual se mantiene la temperatura es preferentemente de 0,5 horas o más, más preferentemente de 1 hora o más, aún más preferentemente de 3 horas o más, y aún más preferentemente de 10 horas o más.

En la determinación de la relación de reducción, el valor de $(n_0 - n)$ en la fórmula (2) que define la relación de reducción del catalizador de óxido se puede obtener por un método en el que la muestra se somete a una valoración redox utilizando KMnO_4 . Con respecto al precursor del catalizador (antes de la compleción de la calcinación) y al catalizador (tras la compleción de la calcinación), el valor de $(n_0 - n)$ en la fórmula (2) se puede obtener por un método en el que la muestra se somete a una valoración redox utilizando KMnO_4 . Sin embargo, con respecto a las condiciones para dicha valoración redox, existe una diferencia entre la operación de medición en el caso del precursor del catalizador (antes de la compleción de la calcinación) y la operación de medición en el caso del catalizador (tras la compleción de la calcinación). A continuación se describe un ejemplo para el precursor del catalizador y un ejemplo para el catalizador de un método para medir el valor de $(n_0 - n)$ en la fórmula (2).

En el caso del precursor del catalizador (antes de la compleción de la calcinación), la medición se lleva a cabo como sigue. Se pesan y se introducen en un vaso de precipitados aproximadamente 200 mg de una muestra del precursor del catalizador. Se añade al vaso de precipitados una cantidad en exceso de una solución acuosa de KMnO_4 con una concentración predeterminada. A continuación, se añaden 150 ml de agua purificada a 70°C y 2 ml de una solución de ácido sulfúrico 1:1 (es decir, una solución acuosa de ácido sulfúrico obtenida mezclando ácido sulfúrico concentrado y agua con una relación de volúmenes de 1/1) al vaso de precipitados, la boca del mismo se cubre con un vidrio de observación y el vaso se introduce en un baño de agua caliente a $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, y los contenidos del mismo se agitan durante 1 hora, con lo que se oxida la muestra. A continuación, se confirma que el líquido del vaso de precipitados es púrpura, dado que se ha utilizado KMnO_4 en exceso y, por consiguiente, en el líquido del vaso está presente cierta cantidad de KMnO_4 sin reaccionar. Tras la oxidación, la mezcla de reacción resultante del vaso de precipitados se somete a filtración utilizando un papel de filtro y se recupera todo el filtrado. Se añade una solución acuosa de oxalato de sodio con una concentración predeterminada al filtrado recuperado, de tal modo que el oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) se utiliza en exceso en relación con el KMnO_4 presente en el filtrado. La mezcla resultante se calienta a 70°C con agitación. Se confirma que la mezcla se vuelve incolora y transparente. A continuación, se añaden 2 ml de una solución de ácido sulfúrico 1:1 a la mezcla y la mezcla resultante se agita y se mantiene a $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Con respecto a la mezcla, se lleva a cabo una valoración utilizando una solución acuosa de KMnO_4 con una concentración predeterminada a la vez que se agita y se mantiene la mezcla a $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. El goteo de la solución acuosa de KMnO_4 se finaliza cuando la mezcla toma un color ligeramente rosado que permanece durante aproximadamente 30 segundos. A partir de toda la cantidad de KMnO_4 y toda la cantidad de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ utilizadas, se determina la cantidad de KMnO_4 consumida para la oxidación de la muestra. A partir de esta cantidad de KMnO_4 , se calcula el valor de $(n_0 - n)$ en la fórmula (2). Sobre la base del valor obtenido de este modo para $(n_0 - n)$ en la fórmula (2), se obtiene la relación de reducción.

En el caso del catalizador (tras la compleción de la calcinación), la medición se lleva a cabo como sigue. Se tritura una muestra del catalizador en un mortero de ágata, se pesan aproximadamente 200 mg de la muestra triturada resultante y se introducen en un vaso de precipitados. Se añaden 150 ml de agua purificada a 95°C y 4 ml de una solución de ácido sulfúrico 1:1 (es decir, una solución acuosa de ácido sulfúrico obtenida mezclando ácido sulfúrico concentrado y agua en una relación de volúmenes de 1/1) al vaso de precipitados, y la mezcla resultante se agita y se mantiene a $95^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Con respecto a la mezcla, se lleva a cabo una valoración utilizando una solución acuosa de KMnO_4 con una concentración predeterminada a la vez que se agita y se mantiene la mezcla a $95^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. En este caso, cuando la solución acuosa de KMnO_4 se gotea sobre la mezcla, la mezcla toma temporalmente un color púrpura. El goteo de la solución acuosa de KMnO_4 se prosigue lentamente mientras se compruebe que dicho color púrpura no persiste durante 30 segundos o más. La cantidad de mezcla en el vaso de precipitados disminuye sucesivamente de acuerdo con la evaporación del agua. Se añade agua purificada a 95°C a la mezcla del vaso de precipitados para mantener la cantidad de mezcla a un nivel constante. El goteo de la solución acuosa de KMnO_4 se finaliza cuando la mezcla toma un color ligeramente rosado que permanece durante aproximadamente 30 segundos. Así, se determina la cantidad de KMnO_4 consumida para la oxidación de la muestra. A partir de esta cantidad de KMnO_4 , se calcula el valor de $(n_0 - n)$ en la fórmula (2). Sobre la base del valor obtenido de este modo para $(n_0 - n)$ en la fórmula (2), se obtiene la relación de reducción.

Además del método anteriormente descrito para determinar el valor de $(n_0 - n)$ en la fórmula (2), también se puede mencionar el método descrito a continuación, que se puede utilizar tanto para el caso del precursor del catalizador (antes de la compleción de la calcinación) y el caso del catalizador (tras la compleción de la calcinación). La muestra (el precursor del catalizador o el catalizador) se calienta a una temperatura mayor que la temperatura más elevada a la que se ha calentado la muestra durante la calcinación, oxidando de este modo completamente la muestra con oxígeno, llevándose a cabo dicho calentamiento en condiciones que impidan la volatilización y el escape de los elementos componentes. Mediante calentamiento, el peso de la muestra aumenta debido al enlazamiento de oxígeno. Tras el calentamiento, se mide la diferencia de peso entre la muestra y la misma antes de dicho calentamiento. A partir de la diferencia de peso (que es el peso del oxígeno enlazado), se calcula el valor de $(n_0 - n)$ en la fórmula (2). Sobre la base del valor obtenido de este modo para $(n_0 - n)$ en la fórmula (2), se obtiene la relación de reducción.

El catalizador excelente según la presente invención se puede preparar mediante el simple método descrito anteriormente. El catalizador según la presente invención obtenido de este modo se puede utilizar para

5 preparar un ácido carboxílico insaturado, es decir, para preparar ácido acrílico o ácido metacrílico por un procedimiento que comprende hacer reaccionar propano o isobutano con oxígeno molecular en fase gaseosa en presencia del catalizador según la presente invención. El catalizador según la presente invención obtenido de este modo se puede utilizar para preparar un ácido carboxílico insaturado, es decir, para preparar ácido acrílico o ácido metacrílico por un procedimiento que comprende hacer reaccionar propano o isobutano con oxígeno molecular en fase gaseosa en presencia del catalizador según la presente invención.

El propano, el isobutano y el amoníaco utilizados en la presente invención no tienen que ser de una gran pureza, y pueden ser de grado comercial.

10 Los ejemplos de fuentes de oxígeno molecular incluyen el aire, oxígeno puro y aire enriquecido en oxígeno. Además, dicha fuente de oxígeno molecular puede estar diluida con helio, neón, argón, dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno o similares.

En la reacción de amoxidación, la relación molar de amoníaco con respecto a propano o isobutano utilizada para la amoxidación está generalmente comprendida dentro del intervalo entre 0,3 y 1,5, preferentemente entre 0,8 y 1,2.

15 En cada una de las reacciones de oxidación y de amoxidación, la relación molar de oxígeno molecular con respecto a propano o isobutano utilizada para la oxidación o la amoxidación está generalmente comprendida dentro del intervalo entre 0,1 y 6, preferentemente entre 0,1 y 4.

En cada una de las reacciones de oxidación y de amoxidación, la presión de reacción está generalmente comprendida dentro del intervalo entre 0,5 y 5 atm, preferentemente entre 1 y 3 atm.

20 En cada una de las reacciones de oxidación y de amoxidación, la temperatura de reacción está generalmente comprendida dentro del intervalo entre 350 y 500°C, preferentemente entre 380 y 470 °C.

En cada una de las reacciones de oxidación y de amoxidación, el tiempo de contacto entre la mezcla gaseosa de alimentación y el catalizador está generalmente comprendido dentro del intervalo entre 0,1 y 10 (s·g/cm³), preferentemente entre 0,5 y 5 (s·g/cm³).

25 En la presente invención, el tiempo de contacto se define mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Tiempo de contacto (s·g/cm}^3\text{)} = (W/F) \times 273/(273 + T) \times P$$

en la que:

W representa el peso (g) del catalizador,

F representa la velocidad de flujo (cm³ N/s) de la mezcla gaseosa de alimentación en estado estándar (0°C, 1 atm),

30 T representa la temperatura de reacción (°C), y

P representa la presión de reacción (atm).

35 Cada una de las reacciones de oxidación y de amoxidación se puede llevar a cabo en un reactor convencional, tal como un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado o un reactor de lecho móvil. Sin embargo, resulta preferente un reactor de lecho fluidizado, dado que la utilización del mismo resulta ventajosa por el hecho de que se puede llevar a cabo fácilmente la eliminación del calor durante la reacción y, por consiguiente, la temperatura del lecho de catalizador se puede mantener prácticamente uniforme, y por el hecho de que es posible extraer el catalizador del reactor y suministrar una cantidad adicional del mismo al reactor durante su funcionamiento.

40 Para llevar a cabo la reacción a escala comercial y de forma estable durante un largo período, resulta preferente añadir un compuesto de molibdeno al sistema de reacción. Con respecto al compuesto de molibdeno, no existe ninguna limitación particular, y se puede utilizar cualquier compuesto de molibdeno mientras el compuesto contenga molibdeno elemental. Sin embargo, desde el punto de vista económico y de un manejo sencillo, resulta preferente utilizar el mismo compuesto de molibdeno utilizado en la preparación del catalizador, por ejemplo, heptamolibdato de amonio. El catalizador según la presente invención resulta ventajoso por el hecho de que, cuando se añade un compuesto de molibdeno al sistema de reacción de oxidación o de amoxidación catalíticas, tal como se realiza convencionalmente en la técnica con el propósito de mantener un elevado rendimiento impidiendo la degradación del catalizador provocada por la volatilización o el escape del molibdeno del catalizador, la cantidad de compuesto de molibdeno añadida y la frecuencia de adición del mismo se puede disminuir, en comparación con el caso de utilización de catalizadores convencionales, de tal modo que la reacción se puede llevar a cabo de un modo económico.

50

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación, se describe la presente invención con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, que no se deben contemplar como limitadores del alcance de la

presente invención.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, los resultados de la amoxidación se evaluaron en términos de la conversión (%) de propano, la selectividad (%) por el acrilonitrilo, el rendimiento (%) de acrilonitrilo y la actividad del catalizador, que se definen respectivamente como sigue:

5 Conversión (%) de propano =

Moles de propano reaccionados

----- x 100

Moles de propano suministrados

10 Selectividad (%) por el acrilonitrilo =

Moles de acrilonitrilo formados

----- x 100

Moles de propano reaccionados

15 Rendimiento (%) de acrilonitrilo =

Moles de acrilonitrilo formados

Moles de propano suministrados

20 Actividad (hora⁻¹) = $-3.600 / (\text{tiempo de contacto}) \times \ln((100 - \text{conversión de propano o isobutano}) / 100)$

(donde ln es logaritmo natural)

Método para medir la relación de reducción:

En el caso del precursor del catalizador (que se calcina), en el momento en el que la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se llevó a cabo la medición de la relación de reducción como sigue.

25 Se pesaron y se introdujeron en un vaso de precipitados aproximadamente 200 mg de una muestra del precursor del catalizador. Se añadió al vaso de precipitados una cantidad en exceso de una solución acuosa de KMnO₄ con una concentración predeterminada. A continuación, se añadieron 150 ml de agua purificada a 70°C y 2 ml de una solución de ácido sulfúrico 1:1 (es decir, una solución acuosa de ácido sulfúrico obtenida mezclando ácido sulfúrico concentrado y agua con una relación de volúmenes de 1/1) al vaso de precipitados, la boca del mismo se cubrió con un vidrio de observación y el vaso se introdujo en un baño de agua caliente a 70°C ± 2°C, y los contenidos del mismo se agitaron durante 1 hora, con lo que se oxidó la muestra. A continuación, se confirmó que el líquido del vaso de precipitados era púrpura, dado que se había utilizado KMnO₄ en exceso y, por consiguiente, en el líquido del vaso estaba presente cierta cantidad de KMnO₄ sin reaccionar. Tras la oxidación, la mezcla de reacción resultante del vaso de precipitados se sometió a filtración utilizando un papel de filtro y se recuperó todo el filtrado. Se añadió una solución acuosa de oxalato de sodio con una concentración predeterminada al filtrado recuperado, de tal modo que el oxalato de sodio (Na₂C₂O₄) se utilizó en exceso en relación con el KMnO₄ presente en el filtrado. La mezcla resultante se calentó a 70°C con agitación. Se confirmó que la mezcla se volvía incolora y transparente. A continuación, se añadieron 2 ml de una solución de ácido sulfúrico 1:1 a la mezcla, y la mezcla resultante se agitó y se mantuvo a 70°C ± 2°C. Con respecto a la mezcla, se llevó a cabo una valoración utilizando una solución acuosa de KMnO₄ con una concentración predeterminada a la vez que se agitó y se mantuvo la mezcla a 70°C ± 2°C. El goteo de la solución acuosa de KMnO₄ se finalizó cuando la mezcla tomó un color ligeramente rosado que persistió durante aproximadamente 30 segundos. A partir de toda la cantidad de KMnO₄ y toda la cantidad de Na₂C₂O₄ utilizadas, se determinó la cantidad de KMnO₄ consumida para la oxidación de la muestra. A partir de esta cantidad de KMnO₄, se calculó el valor de (n₀ - n) en la fórmula (2). Sobre la base del valor obtenido de este modo para (n₀ - n) en la fórmula (2), se obtuvo la relación de reducción.

En el caso del catalizador (tras la compleción de la calcinación), la medición de la relación de reducción se llevó a cabo como sigue.

50 Se trituró una muestra del catalizador en un mortero de ágata, se pesaron aproximadamente 200 mg de la muestra triturada resultante y se introdujeron en un vaso de precipitados. Se añadieron 150 ml de agua purificada a 95°C y 4 ml de una solución de ácido sulfúrico 1:1 (es decir, una solución acuosa de ácido sulfúrico

obtenida mezclando ácido sulfúrico concentrado y agua en una relación de volúmenes de 1/1) al vaso de precipitados, y la mezcla resultante se agitó y se mantuvo a $95^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Con respecto a la mezcla, se llevó a cabo una valoración utilizando una solución acuosa de KMnO_4 con una concentración predeterminada a la vez que se agitó y se mantuvo la mezcla a $95^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. En este caso, cuando la solución acuosa de KMnO_4 se vertió gota a gota sobre la mezcla, la mezcla tomó temporalmente un color púrpura. El goteo de la solución acuosa de KMnO_4 se prosiguió lentamente mientras se comprobó que dicho color púrpura no persistía durante 30 segundos o más. La cantidad de mezcla en el vaso de precipitados disminuyó sucesivamente de acuerdo con la evaporación del agua. Se añadió agua purificada a 95°C a la mezcla del vaso de precipitados para mantener la cantidad de mezcla a un nivel constante. El goteo de la solución acuosa de KMnO_4 se finalizó cuando la mezcla tomó un color ligeramente rosado que permaneció durante aproximadamente 30 segundos. Así, se determinó la cantidad de KMnO_4 consumida para la oxidación de la muestra. A partir de esta cantidad de KMnO_4 , se calculó el valor de $(n_0 - n)$ en la fórmula (2). Sobre la base del valor obtenido de este modo para $(n_0 - n)$ en la fórmula (2), se obtuvo la relación de reducción.

Método para medir la superficie específica:

La superficie específica del catalizador se midió por el método BET, utilizando un analizador de superficie específica "GEMINI 2360" (fabricado por Micromeritics, Estados Unidos, importado y comercializado por Shimadzu Corporation, Japón).

<Preparación de una solución acuosa con contenido en niobio>

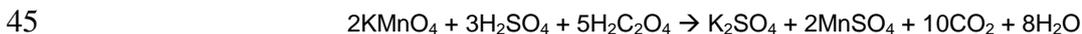
De acuerdo con el método tal como se da a conocer en la especificación abierta a inspección pública de la solicitud de patente japonesa no examinada No. Hei 11-253801, se preparó una solución acuosa con contenido en niobio tal como sigue. A 8.450 g de agua se añadieron 1.290 g de ácido níobico (contenido en Nb_2O_5 : 80,2% en peso) y 4.905 g de ácido oxálico dihidrato ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La relación molar ácido oxálico/niobio en la mezcla acuosa resultante fue de 5,0, y la concentración de niobio de la mezcla acuosa resultante fue de 0,532 mol/kg de solución acuosa.

La mezcla resultante se agitó a 95°C durante 1 hora para obtener una solución acuosa preliminar con contenido en niobio. Dicha solución acuosa preliminar con contenido en niobio obtenida se dejó reposar a la vez que se enfriaba con hielo para precipitar los sólidos. Los sólidos precipitados en la solución se eliminaron de la solución acuosa por filtración por succión para obtener una solución acuosa homogénea con contenido en compuesto de niobio.

El mismo procedimiento descrito anteriormente se repitió diversas veces, las soluciones acuosas con contenido en compuesto de niobio resultantes se mezclaron y la mezcla resultante se designó "solución acuosa con contenido en niobio". La relación molar ácido oxálico/niobio en la solución acuosa con contenido en niobio fue de 2,40, y se determinó mediante el siguiente método.

Se tomó cuidadosamente una muestra de 10 g de la solución acuosa con contenido en niobio y se colocaron en un crisol. La solución de muestra se secó durante una noche a 95°C , seguido de calcinación a 600°C durante 1 hora, obteniéndose 0,8639 g de Nb_2O_5 . Como resultado, se encontró que la concentración de niobio en la solución acuosa con contenido en niobio era de 0,65 mol/kg de solución acuosa.

A continuación, la concentración de ácido oxálico de la solución acuosa con contenido en niobio se determinó como sigue. A un vaso de precipitados de vidrio de 300 ml se añadieron 3 g de solución de muestra tomada cuidadosamente de la solución acuosa con contenido en niobio, seguido de la adición de 200 ml de agua a una temperatura de aproximadamente 80°C y 10 ml de solución acuosa de ácido sulfúrico (relación del volumen de ácido sulfúrico concentrado con respecto a agua = 1/1), obteniéndose una solución de ensayo. La solución de ensayo obtenida se sometió a valoración utilizando solución de KMnO_4 1/4 N, con agitación de la solución de ensayo a 70°C utilizando un agitador caliente. Es decir, la valoración se llevó a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



Se examinó el cambio de color de la solución de ensayo de acuerdo con el progreso de la valoración. Es decir, se definió como punto final de la valoración el punto en el que la solución de ensayo adquirió un color rosáceo muy ligero debido al KMnO_4 y a partir del cual dicho color permaneció durante 30 segundos o más. A partir de la cantidad de solución de KMnO_4 1/4 N consumida, la concentración de ácido oxálico de la solución acuosa con contenido en niobio se calculó utilizando la fórmula de reacción anterior. Como resultado, se encontró que la concentración de ácido oxálico en la solución acuosa con contenido en niobio era de 1,56 mol/kg de solución acuosa.

La solución acuosa con contenido en niobio obtenida de este modo fue utilizada como solución acuosa con contenido en niobio (B_0) en los siguientes procedimientos para preparar catalizadores.

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador de óxido representado por la fórmula: $\text{Mo}_1\text{V}_{0,21}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,24}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45% en peso) como sigue.

(Preparación de una mezcla de materia prima acuosa)

A 4.640 g de agua se añadieron 931,4 g de heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 128,8 g de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) y 153,1 g de trióxido de diantimonio (Sb_2O_3) , y la mezcla resultante se calentó con agitación a 90°C durante 2,5 horas, obteniéndose una mezcla acuosa A-1.

5 Por otro lado, a 725,3 g de la solución acuosa con contenido en niobio (B_0) se añadieron 154,4 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% en peso (H_2O_2). A la mezcla resultante se añadieron lentamente 30,6 g de trióxido de diantimonio (Sb_2O_3) a la vez que se mantenía la temperatura a aproximadamente 20°C, seguido de agitación, para obtener un líquido acuoso B-1.

10 A continuación, la mezcla acuosa A-1 obtenida anteriormente se enfrió a 70°C, seguido de la adición de 1.960 g de un hidrosol de sílice con un contenido en SiO_2 de 30,6% en peso. A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 178,2 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% en peso (H_2O_2), y la mezcla resultante se agitó a 50°C durante 1 hora. A la mezcla resultante se añadió además el líquido acuoso B-1 para obtener una mezcla. A la mezcla obtenida se añadió un líquido obtenido dispersando 300 g de un humo de sílice con un diámetro de partícula primaria promedio de aproximadamente 12 nm en 4.500 g de agua, obteniéndose una mezcla de materia prima acuosa.

(Preparación de un precursor del catalizador seco)

20 La mezcla de materia prima acuosa obtenida de este modo se sometió a secado por pulverización utilizando un aparato de secado por pulverización de tipo centrifugación, obteniéndose un precursor del catalizador seco de particulado microesférico. Las temperaturas de entrada y salida de la sección de secado del aparato fueron 210°C y 120°C, respectivamente.

(Calcinación)

25 Se introdujeron 480 g del precursor del catalizador seco obtenido en un tubo de calcinación SUS (diámetro interior: 3 pulgadas (7,6 cm)), y a continuación se llevó a cabo la calcinación bajo un flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de flujo de 1,5 litros N/min con rotación del tubo de calcinación, en condiciones en las que la temperatura de calentamiento se elevó a 345°C a lo largo de aproximadamente 4 horas y a continuación se mantuvo a 345°C durante 4 horas, y posteriormente la temperatura de calentamiento se elevó a 640°C a lo largo de 2 horas y a continuación se mantuvo a 640°C durante 2 horas, obteniéndose un catalizador de óxido. Durante la calcinación, cuando la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se extrajo del tubo de calcinación una parte (muestra) del precursor del catalizador que se calcinaba para no provocar una reducción de la muestra, y se midió la relación de reducción de la muestra de precursor del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador tenía una relación de reducción de 10,3%.

30 La medición de la relación de reducción se llevó a cabo también con respecto al catalizador (tras la compleción de la calcinación). Se puso de manifiesto que el catalizador obtenido tenía una relación de reducción de 10,3%.

35 La superficie específica del catalizador obtenido se midió por el método BET utilizando el analizador de superficie "GEMINI 2360" mencionado anteriormente, y se puso de manifiesto que el catalizador tenía una superficie específica de 16 m²/g.

Ejemplo 2

40 Se preparó un catalizador de óxido representado por la fórmula: $\text{Mo}_1\text{V}_{0,21}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,24}\text{O}_n/\text{SiO}_2$ (45% en peso) como sigue.

(Preparación de una mezcla de materia prima acuosa)

A 4.640 g de agua se añadieron 931,4 g de heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 128,8 g de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) y 183,8 g de trióxido de diantimonio (Sb_2O_3) , y la mezcla resultante se calentó con agitación a 90°C durante 2,5 horas, obteniéndose una mezcla acuosa A-2.

45 Por otro lado, a 725,3 g de la solución acuosa con contenido en niobio (B_0) se añadieron 106,9 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% en peso (H_2O_2), seguido de agitación, obteniéndose un líquido acuoso B-2.

50 A continuación, la mezcla acuosa A-2 obtenida anteriormente se enfrió a 70°C, seguido de la adición de 1.960 g de un hidrosol de sílice con un contenido en SiO_2 de 30,6% en peso. A continuación, a la mezcla resultante se añadieron 213,8 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% en peso (H_2O_2), y la mezcla resultante se agitó a 50°C durante 1 hora. A la mezcla resultante se añadió además el líquido acuoso B-2 para obtener una mezcla. A la mezcla obtenida se añadió un líquido obtenido dispersando 300 g de un humo de sílice con un diámetro de partícula primaria promedio de aproximadamente 12 nm en 4.500 g de agua, obteniéndose una mezcla de materia prima acuosa.

(Preparación de un precursor del catalizador seco)

La mezcla de materia prima acuosa obtenida de este modo se sometió a secado por pulverización utilizando un aparato de secado por pulverización de tipo centrifugación, obteniéndose un precursor del catalizador seco de particulado microesférico. Las temperaturas de entrada y salida de la sección de secado del aparato fueron 210°C y 120°C, respectivamente.

5 El procedimiento descrito anteriormente para preparar una mezcla de materia prima acuosa y para preparar un precursor del catalizador seco se repitió cinco veces y se mezclaron los precursores de catalizador secos. A continuación, el precursor del catalizador seco obtenido de este modo se sometió a calcinación, tal como se describe a continuación.

(Calcinación)

10 El precursor del catalizador seco obtenido se suministró a una velocidad de 80 g/hora a un aparato de calcinación SUS continuo con un tubo de calcinación (diámetro interior: 3 pulgadas; longitud: 89 cm), y a continuación se llevó a cabo la calcinación bajo un flujo de nitrógeno gaseoso suministrado a contracorriente (es decir, en una dirección del flujo opuesta a la dirección de suministro del catalizador seco) a una velocidad de flujo de 1,5 litros N/min con rotación del tubo de calcinación, en condiciones en las que la temperatura de calentamiento se elevó a 345°C a lo largo de aproximadamente 4 horas y a continuación se mantuvo a 345°C durante 4 horas. El precursor del catalizador preliminarmente calcinado resultante se recogió a la salida del tubo de calcinación. Se extrajo una parte (muestra) del precursor del catalizador preliminarmente calcinado y se calentó en una atmósfera de nitrógeno a 400°C, y a continuación se midió la relación de reducción de la muestra de precursor preliminarmente calcinado del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador preliminarmente calcinado tenía una relación de reducción de 10,4%.

20 El precursor del catalizador preliminarmente calcinado obtenido se suministró a una velocidad de 130 g/hora a un aparato de calcinación SUS continuo con un tubo de calcinación (diámetro interior: 3 pulgadas; longitud: 89 cm), y a continuación se llevó a cabo la calcinación bajo un flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de flujo de 1,5 litros N/min con rotación del tubo de calcinación, en condiciones en las que la temperatura de calentamiento se elevó a 640°C a lo largo de aproximadamente 4 horas y a continuación se mantuvo a 640°C durante 2 horas, obteniéndose un catalizador. El catalizador obtenido (tras la compleción de la calcinación final) se recogió a la salida del tubo de calcinación. Se midieron la relación de reducción y la superficie específica del catalizador. Se puso de manifiesto que el catalizador tenía una relación de reducción de 10,4% y una superficie específica de 17 m²/g.

30 Ejemplo 3

Utilizando el precursor del catalizador seco obtenido en el ejemplo 2, la calcinación se llevó a cabo sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto porque las temperaturas de calentamiento para la calcinación preliminar y la calcinación final fueron de 350°C y 620°C, respectivamente. Durante la calcinación, cuando la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se extrajo del tubo de calcinación una parte (muestra) del precursor del catalizador que se calcinaba para no provocar una reducción de la muestra, y se midió la relación de reducción de la muestra de precursor del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador tenía una relación de reducción de 10,8%. Se midieron la relación de reducción y la superficie específica del catalizador (tras la compleción de la calcinación). Se puso de manifiesto que el catalizador tenía una relación de reducción de 10,8% y una superficie específica de 19 m²/g.

40 Ejemplo comparativo 1

Se preparó un catalizador de óxido representado por la fórmula: Mo₁V_{0,21}Nb_{0,09}Sb_{0,24}O_n/SiO₂ (45% en peso) como sigue.

(Preparación de una mezcla de materia prima acuosa)

45 A 4.640 g de agua se añadieron 931,4 g de heptamolibdato de amonio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O], 128,8 g de metavanadato de amonio (NH₄VO₃) y 183,8 g de trióxido de diantimonio (Sb₂O₃), y la mezcla resultante se calentó con agitación a 90°C durante 2,5 horas, obteniéndose una mezcla acuosa A-3.

Por otro lado, se tomaron 725,3 g de la solución acuosa con contenido en niobio (B₀) y se designó líquido acuoso B-3.

50 A continuación, la mezcla acuosa A-3 obtenida anteriormente se enfrió a 70°C, seguido de la adición de 1.960 g de un hidrosol de sílice con un contenido en SiO₂ de 30,6% en peso. A continuación, a la mezcla resultante se añadió el líquido acuoso B-3, obteniéndose una mezcla. A la mezcla obtenida se añadió un líquido obtenido dispersando 300 g de un humo de sílice con un diámetro de partícula primaria promedio de aproximadamente 12 nm en 4.500 g de agua, obteniéndose una mezcla de materia prima acuosa.

(Preparación de un precursor del catalizador seco)

55 La mezcla de materia prima acuosa obtenida de este modo se sometió a secado por pulverización utilizando un aparato de secado por pulverización de tipo centrifugación, obteniéndose un precursor del catalizador

seco de particulado microesférico. Las temperaturas de entrada y salida de la sección de secado del aparato fueron 210°C y 120°C, respectivamente.

(Calcinación)

5 Se introdujeron 480 g del precursor del catalizador seco obtenido en un tubo de calcinación SUS (diámetro interior: 3 pulgadas), y a continuación se llevó a cabo la calcinación bajo un flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de flujo de 1,5 litros N/min con rotación del tubo de calcinación, en condiciones en las que la temperatura de calentamiento se elevó a 345°C a lo largo de aproximadamente 4 horas y a continuación se mantuvo a 345°C durante 4 horas, y posteriormente la temperatura de calentamiento se elevó a 660°C a lo largo de 2 horas y a continuación se mantuvo a 660°C durante 2 horas, obteniéndose un catalizador de óxido. Durante la calcinación, cuando la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se extrajo del tubo de calcinación una parte (muestra) del precursor del catalizador que se calcinaba para no provocar una reducción de la muestra, y se midió la relación de reducción de la muestra de precursor del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador tenía una relación de reducción de 15,4%. Se midieron la relación de reducción y la superficie específica del catalizador (tras la compleción de la calcinación). Se puso de manifiesto que el catalizador tenía una relación de reducción de 15,5% y una superficie específica de 25 m²/g.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un catalizador de óxido representado por la fórmula: Mo₁V_{0,21}Nb_{0,09}Sb_{0,24}O_n/SiO₂ (45% en peso) como sigue.

(Preparación de una mezcla de materia prima acuosa y un precursor del catalizador seco)

20 Se preparó un precursor del catalizador seco sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo comparativo 1.

(Calcinación)

25 Se introdujeron 480 g del precursor del catalizador seco obtenido en un tubo de calcinación SUS (diámetro interior: 3 pulgadas), y a continuación se llevó a cabo la calcinación bajo un flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de flujo de 1,5 litros N/min con rotación del tubo de calcinación, en condiciones en las que la temperatura de calentamiento se elevó a 400°C a lo largo de aproximadamente 4 horas y a continuación se mantuvo a 400°C durante 4 horas, y posteriormente la temperatura de calentamiento se elevó a 640°C a lo largo de 2 horas y a continuación se mantuvo a 640°C durante 2 horas, obteniéndose un catalizador de óxido. Durante la calcinación, cuando la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se extrajo del tubo de calcinación una parte (muestra) del precursor del catalizador que se calcinaba para no provocar una reducción de la muestra, y se midió la relación de reducción de la muestra de precursor del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador tenía una relación de reducción de 1,1%. Se midieron la relación de reducción y la superficie específica del catalizador (tras la compleción de la calcinación). Se puso de manifiesto que el catalizador tenía una relación de reducción de 1,0% y una superficie específica de 11 m²/g.

Ejemplo comparativo 3

40 Utilizando el precursor del catalizador seco obtenido en el ejemplo 2, la calcinación se llevó a cabo sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto porque las temperaturas de calentamiento para la calcinación preliminar y la calcinación final fueron de 460°C y 640°C, respectivamente. Durante la calcinación, cuando la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se extrajo del tubo de calcinación una parte (muestra) del precursor del catalizador que se calcinaba para no provocar una reducción de la muestra, y se midió la relación de reducción de la muestra de precursor del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador tenía una relación de reducción de 13,2%. Se midieron la relación de reducción y la superficie específica del catalizador (tras la compleción de la calcinación). Se puso de manifiesto que el catalizador tenía una relación de reducción de 13,2% y una superficie específica de 21 m²/g.

Ejemplo comparativo 4

50 Utilizando el precursor del catalizador seco obtenido en el ejemplo 2, la calcinación se llevó a cabo sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto porque las temperaturas de calentamiento para la calcinación preliminar y la calcinación final fueron de 350°C y 500°C, respectivamente. Durante la calcinación, cuando la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se extrajo del tubo de calcinación una parte (muestra) del precursor del catalizador que se calcinaba para no provocar una reducción de la muestra, y se midió la relación de reducción de la muestra de precursor del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador tenía una relación de reducción de 10,8%. Se midieron la relación de reducción y la superficie específica del catalizador (tras la compleción de la calcinación). Se puso de manifiesto que el catalizador tenía una relación de reducción de 10,8% y una superficie específica de 45 m²/g.

Ejemplo comparativo 5

Utilizando el precursor del catalizador seco obtenido en el ejemplo 2, la calcinación se llevó a cabo

sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto porque las temperaturas de calentamiento para la calcinación preliminar y la calcinación final fueron de 350°C y 800°C, respectivamente. Durante la calcinación, cuando la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se extrajo del tubo de calcinación una parte (muestra) del precursor del catalizador que se calcinaba para no provocar una reducción de la muestra, y se midió la relación de reducción de la muestra de precursor del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador tenía una relación de reducción de 10,7%. Se midieron la relación de reducción y la superficie específica del catalizador (tras la compleción de la calcinación). Se puso de manifiesto que el catalizador tenía una relación de reducción de 10,8% y una superficie específica de 4 m²/g.

Ejemplo 4

Utilizando el precursor del catalizador seco obtenido en el ejemplo 2, la calcinación se llevó a cabo sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto porque la calcinación se llevó a cabo bajo un flujo de nitrógeno gaseoso que contenía 400 ppm de oxígeno, y porque las temperaturas de calentamiento para la calcinación preliminar y la calcinación final fueron de 460°C y 640°C, respectivamente. Durante la calcinación, cuando la temperatura de calentamiento alcanzó los 400°C, se extrajo del tubo de calcinación una parte (muestra) del precursor del catalizador que se calcinaba para no provocar una reducción de la muestra, y se midió la relación de reducción de la muestra de precursor del catalizador. Se puso de manifiesto que el precursor del catalizador tenía una relación de reducción de 11,0%. Se midieron la relación de reducción y la superficie específica del catalizador (tras la compleción de la calcinación). Se puso de manifiesto que el catalizador tenía una relación de reducción de 11,1% y una superficie específica de 18 m²/g.

Ejemplo 5

(Evaluación de la actividad del catalizador)

Se introdujeron 2,0 g del catalizador de óxido obtenido en el ejemplo 1 en un tubo de reacción de lecho fijo con un diámetro interior de 10 mm. Se suministró al tubo de reacción una mezcla gaseosa con una relación molar de propano:amoníaco:oxígeno:helio de 1:1,2:2,8:11. La temperatura de reacción fue de 440°C y la presión de reacción fue la presión normal, concretamente, por debajo de 1 atm. El tiempo de contacto entre el catalizador de óxido y la mezcla gaseosa del suministro fue de 2,8 (s·g/cm³). Los resultados se muestran en la tabla 1.

(Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

Se introdujeron 45 g del catalizador de óxido obtenido en el ejemplo 1 en un tubo de reacción de vidrio Vycor de lecho fijo con un diámetro interior de 25 mm. Se suministró al tubo de reacción una mezcla gaseosa con una relación molar de propano:amoníaco:oxígeno:helio de 1:1:3,2:12. La temperatura de reacción fue de 440°C y la presión de reacción fue la presión normal, concretamente, por debajo de 1 atm, y el tiempo de contacto fue de 3,2 (s·g/cm³).

Se añadieron 0,1 g de heptamolibdato de amonio al sistema de reacción 1.600 horas tras el inicio de la reacción. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 6

(Evaluación de la actividad del catalizador)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo 2, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar la actividad del catalizador, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 1.

(Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo 2, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar el rendimiento de acrilonitrilo, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 7

(Evaluación de la actividad del catalizador)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo 3, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar la actividad del catalizador, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 1.

(Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo 3, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar el rendimiento de acrilonitrilo, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 6

(Evaluación de la actividad del catalizador)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 1, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar la actividad del catalizador, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 1.

5 (Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 1, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar el rendimiento de acrilonitrilo, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5, excepto porque la reacción se terminó 24 horas tras el inicio de la misma, debido al bajo rendimiento obtenido. Los resultados se muestran en la tabla 2.

10 Ejemplo comparativo 7

(Evaluación de la actividad del catalizador)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 2, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar la actividad del catalizador, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 1.

15 (Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 2, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar el rendimiento de acrilonitrilo, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5, excepto porque la reacción se terminó 24 horas tras el inicio de la misma, debido al bajo rendimiento obtenido. Los resultados se muestran en la tabla 2.

20 Ejemplo comparativo 8

(Evaluación de la actividad del catalizador)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 3, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar la actividad del catalizador, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 1.

25 (Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 3, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar el rendimiento de acrilonitrilo, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5, excepto porque 100 horas y 200 horas tras el inicio de la reacción se añadió heptamolibdato de amonio al sistema de reacción, cada vez en una cantidad de 0,1 g. Los resultados se muestran en la tabla 2.

30 Ejemplo comparativo 9

(Evaluación de la actividad del catalizador)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 4, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar la actividad del catalizador, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 1.

35 (Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 4, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar el rendimiento de acrilonitrilo, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5, excepto porque la reacción se terminó 24 horas tras el inicio de la misma, debido al bajo rendimiento obtenido. Los resultados se muestran en la tabla 2.

40 Ejemplo comparativo 10

(Evaluación de la actividad del catalizador)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 5, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar la actividad del catalizador, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 1.

45 (Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo comparativo 5, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar el rendimiento de acrilonitrilo, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5, excepto porque la reacción se terminó 24 horas tras el inicio de la misma, debido al bajo rendimiento obtenido. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 8

(Evaluación de la actividad del catalizador)

5 Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo 4, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar la actividad del catalizador, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 1.

(Evaluación del rendimiento de acrilonitrilo)

10 Utilizando el catalizador de óxido obtenido en el ejemplo 4, la amoxidación de propano se llevó a cabo para evaluar el rendimiento de acrilonitrilo, sustancialmente del mismo modo que en el ejemplo 5. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

	Actividad (10^3 hora^{-1})
Ej. 5	2,8
Ej. 6	2,7
Ej. 7	3,0
Ej. Compara. 6	0,8
Ej. Compara. 7	0,1
Ej. Compara. 8	1,5
Ej. Compara. 9	1,1
Ej. Compara. 10	0,4
Ej. 8	2,6

Tabla 2

	Tiempo de reacción (horas)	Conversión de propano (%)	Selectividad por acrilonitrilo	Rendimiento de acrilonitrilo (%)
Ej. 5	24	90,6	59,1	53,5
	240	91,0	58,9	53,6
	1.300	91,1	58,7	53,5
	1.500	90,9	58,4	53,1
	1.700	91,0	59,0	53,7
	2.200	90,8	58,9	53,5
Ej. 6	24	90,5	58,8	53,2
	2.200	90,7	58,5	53,1
Ej. 7	24	91,8	58,2	53,4
	2.200	91,5	58,3	53,3
Ej. Compara. 6	24	47,3	22,2	10,5
Ej. Compara. 7	24	7,7	5,2	0,4
Ej. Compara. 8	24	71,9	47,6	34,2
	240	68,8	47,2	32,5
Ej. Compara. 9	24	60,7	24,5	14,9
Ej. Compara. 10	24	27,4	29,9	8,2
Ej. 8	24	88,9	58,9	52,4
	2.200	88,5	59,1	52,3

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5 El catalizador según la presente invención resulta ventajoso, no solo por el hecho de que su selectividad por el producto deseado y el rendimiento del mismo en la oxidación o amoxidación son elevados, sino también porque dicho catalizador exhibe una disminución muy reducida del rendimiento del producto deseado, incluso para un tiempo de reacción prolongado. Por consiguiente, cuando el catalizador según la presente invención se utiliza para llevar a cabo una oxidación o una amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa, se pueden producir un ácido carboxílico insaturado o un nitrilo insaturado (concretamente, ácido (met)acrílico o (met)acrilonitrilo) de manera estable con un rendimiento elevado y durante un tiempo prolongado. Además, dado que el catalizador según la presente invención exhibe una disminución muy reducida del rendimiento con el paso del tiempo de reacción, el mismo resulta también ventajoso porque, cuando se añade un compuesto de molibdeno al sistema de reacción de oxidación o amoxidación catalíticas, tal como se lleva a cabo convencionalmente en la técnica con el propósito de mantener un elevado rendimiento impidiendo una degradación del catalizador provocada por la volatilización o el escape de molibdeno desde el catalizador, la cantidad de compuesto de molibdeno añadida y la frecuencia de adición de dicho compuesto de molibdeno se puede disminuir en comparación con los casos de utilización de catalizadores convencionales, de tal modo que la reacción se puede llevar a cabo de forma económica. Además, el catalizador según la presente invención resulta ventajoso por el hecho de que se puede poner de manifiesto una actividad catalizadora moderada, y por consiguiente se pueden prevenir los problemas de necesitar una cantidad demasiado elevada de catalizador para la reacción, lo que conllevaría una carga demasiado pesada del reactor, y la posibilidad de que el calor de reacción generado se vuelva demasiado elevado, lo que haría imposible llevar a cabo una eliminación satisfactoria del calor del sistema de reacción.

10

15

20

REIVINDICACIONES

1. Catalizador, para su utilización en la oxidación o la amoxidación catalíticas de propano o isobutano en fase gaseosa, que comprende un óxido representado por la siguiente fórmula (1):



en la que:

5 a, b, c y n son, respectivamente, las relaciones atómicas de vanadio (V), niobio (Nb), antimonio (Sb) y oxígeno (O), en relación con molibdeno (Mo),

en el que:

$$0,1 \leq a \leq 1,$$

$$0,01 \leq b \leq 1,$$

10 $0,01 \leq c \leq 1,$ y

n es el número de átomos de oxígeno necesario para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos componentes presentes,

teniendo dicho catalizador una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g,

15 estando representada dicha relación de reducción por la siguiente fórmula (2):

$$\text{relación de reducción (\%)} = ((n_0 - n) / n_0) \times 100 \quad (2)$$

en el que:

n es tal como se ha definido para la fórmula (1), y

20 n₀ es el número de átomos de oxígeno necesario cuando los otros elementos componentes de dicho óxido de fórmula (1) exhiben, respectivamente, los números de oxidación máximos de los otros elementos componentes.

2. Catalizador, según la reivindicación 1, en el que a, b y c en la fórmula (1) son como sigue:

$$0,1 \leq a \leq 0,3,$$

$$0,05 \leq b \leq 0,2,$$

$$0,1 \leq c \leq 0,3.$$

25 3. Catalizador, según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además un portador de sílice sobre el que se fija dicho óxido, en el que dicho portador de sílice está presente en una cantidad comprendida entre 20 y 60% en peso, en términos de SiO₂, sobre la base del peso total de dicho óxido y dicho portador de sílice.

4. Catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que n₀ en la fórmula (2) es de 4 a 5.

30 5. Procedimiento para preparar el catalizador, según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

proporcionar una mezcla de materia prima acuosa que contiene compuestos de molibdeno, vanadio, niobio y antimonio,

secar dicha mezcla de materia prima acuosa para obtener un precursor del catalizador seco, y

35 calentar dicho precursor del catalizador seco en condiciones de calcinación, en las que la temperatura de calentamiento de dicho precursor del catalizador seco se eleva de forma continua o intermitente desde una temperatura menor de 400°C hasta una temperatura comprendida entre 550 y 700°C, en el que dichas condiciones de calcinación se ajustan de tal modo que dicho precursor del catalizador que se calienta tiene una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C, en el que dicha relación de reducción es tal como se define en la reivindicación 1,

40 obteniéndose un catalizador con una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% y una superficie específica comprendida entre 5 y 30 m²/g.

6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que dicha mezcla de materia prima acuosa se obtiene mezclando una mezcla acuosa (A) que contiene compuestos de molibdeno, vanadio y antimonio, con un líquido acuoso (B) que contiene un compuesto de niobio.

45

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que dicha mezcla acuosa (A) se obtiene calentando, a 50°C o más, compuestos de molibdeno, vanadio y antimonio en un disolvente acuoso.
8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que, tras dicho calentamiento, se añade peróxido de hidrógeno a dicha mezcla acuosa (A).
- 5 9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la cantidad de dicho peróxido de hidrógeno es tal que la relación molar (relación molar H_2O_2/Sb) de dicho peróxido de hidrógeno con respecto a dicho compuesto de antimonio, en términos de antimonio, está comprendida entre 0,01 y 20.
- 10 10. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que dicho líquido acuoso (B) contiene un ácido dicarboxílico además de dicho compuesto de niobio, en el que la relación molar (relación molar ácido dicarboxílico/Nb) de dicho ácido dicarboxílico con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, está comprendida entre 1 y 4.
11. Procedimiento, según la reivindicación 6 ó 10, en el que, como mínimo, una parte de dicho líquido acuoso (B) que contiene un compuesto de niobio se utiliza en forma de una mezcla del mismo con peróxido de hidrógeno.
- 15 12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que la cantidad de dicho peróxido de hidrógeno es tal que la relación molar (relación molar H_2O_2/Nb) de dicho peróxido de hidrógeno con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, está comprendida entre 0,5 y 20.
- 20 13. Procedimiento, según la reivindicación 6 ó 10, en el que, como mínimo, una parte de dicho líquido acuoso (B) que contiene un compuesto de niobio se utiliza en forma de una mezcla del mismo con peróxido de hidrógeno y un compuesto de antimonio.
14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que:
- la cantidad de dicho peróxido de hidrógeno es tal que la relación molar (relación molar H_2O_2/Nb) de dicho peróxido de hidrógeno con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, está comprendida entre 0,5 y 20, y
- 25 la cantidad de dicho compuesto de antimonio mezclado, como mínimo, con una parte de dicho líquido acuoso (B) y dicho peróxido de hidrógeno es tal que la relación molar (relación molar Sb/Nb) de dicho compuesto de antimonio, en términos de antimonio, con respecto a dicho compuesto de niobio, en términos de niobio, no es superior a 5.
- 30 15. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que, como mínimo, una parte de dicha calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte, en el que:
- cuando dicha calcinación se lleva a cabo por lotes, dicho gas inerte se suministra a una velocidad de flujo no menor de 50 litros N/hora/kg de dicho precursor del catalizador seco, y
- cuando dicha calcinación se lleva a cabo en régimen continuo, dicho gas inerte se suministra a una velocidad de flujo no menor de 50 litros N/kg de dicho precursor del catalizador seco.
- 35 16. Procedimiento, según la reivindicación 5 ó 15, en el que dicha calcinación comprende una calcinación preliminar y una calcinación final, en el que dicha calcinación preliminar se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250 y 400°C, y dicha calcinación final se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 550 y 700°C.
- 40 17. Procedimiento, según la reivindicación 5, 15 ó 16, en el que, durante dicha calcinación, se añade un oxidante o un reductor a la atmósfera en la que se lleva a cabo dicha calcinación, de tal modo que se provoca que dicho precursor del catalizador que se calcina tenga una relación de reducción comprendida entre 8 y 12% cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 400°C.
18. Procedimiento, según la reivindicación 17, en el que dicho oxidante es oxígeno gaseoso.
19. Procedimiento, según la reivindicación 17, en el que dicho reductor es amoníaco.
- 45 20. Procedimiento para preparar ácido acrílico o ácido metacrílico, que comprende hacer reaccionar propano o isobutano con oxígeno molecular en fase gaseosa en presencia del catalizador según las reivindicaciones 1 .
- 50 21. Procedimiento para preparar acrilonitrilo o metacrilonitrilo, que comprende hacer reaccionar propano o isobutano con amoníaco y oxígeno molecular en fase gaseosa en presencia del catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.