

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 442**

21 Número de solicitud: 201331144

51 Int. Cl.:

C07C 5/32

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

25.07.2013

30 Prioridad:

19.10.2012 US 13/655,620

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.11.2013

71 Solicitantes:

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO (33.3%)
Av. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte No. 152.
Col San Bartolo. Atepehuacán
07730 MEXICO D.F MX;
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
(33.3%) y
PEMEX PETROQUÍMICA (33.3%)**

72 Inventor/es:

**SANCHEZ VALENTE, Jaime;
LÓPEZ NIETO, Jose Manuel;
ARMENDARIZ HERRERA, Hector;
MASSO RAMIREZ, Amada;
IVARS BARCELO, Francisco;
GUZMAN CASTILLO, Maria De Lourdes
Alejandra;
QUINTANA SOLÓRZANO, Roberto;
RODRIGUEZ HERNANDEZ, Andrea;
DEL ANGEL VICENTE, Paz y
MAYA FLORES, Etel**

74 Agente/Representante:

RODRÍGUEZ ÁLVAREZ, Francisco José

54 Título: **DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO A ETILENO Y PREPARACIÓN DE CATALIZADOR DE ÓXIDO MEZCLADO MULTIMETÁLICO PARA TAL PROCESO.**

57 Resumen:

Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno y preparación de catalizador de óxido mezclado multimetálico para tal proceso.

La deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras, tal como etano, a temperaturas moderadas (<500°C) para producir etileno sin la formación de productos secundarios como ácido acético y/u otros hidrocarburos oxigenados, es lograda usando catalizadores multimetálicos libres de telurio, poseyendo la fase ortorrómbica M1 y otras estructuras cristalinas que tienen una función importante en la obtención de los catalizadores de alto rendimiento para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno. Tales catalizadores se prepararon usando métodos térmicos e hidrotérmicos.

ES 2 428 442 A2

**DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO A ETILENO Y
PREPARACIÓN DE CATALIZADOR DE ÓXIDO MEZCLADO
MULTIMETÁLICO PARA TAL PROCESO**

5

DESCRIPCIÓN

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras usando un catalizador a base de
10 óxidos mixtos multimetálico, libres de telurio. Particularmente, se relaciona con la preparación de catalizadores muy activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa del etano para producir etileno a temperaturas moderadas, $<500^{\circ}\text{C}$, sin la formación de ácido acético y/u otros hidrocarburos oxigenados.

15 La presente invención provee catalizadores a base de óxidos mixtos, que presentan una estructura ortorrómbica tipo bronce, denominada como fase cristalina M1, cuyos picos de difracción aparecen a 2θ igual a 6.6 ± 0.4 , 7.7 ± 0.4 , 9.0 ± 0.4 , 22.2 ± 0.4 , 26.7 ± 0.4 , 26.8 ± 0.4 , 27.1 ± 0.4 ; (ICSD 55097) y otras estructuras
20 cristalinas que tienen una función importante en la obtención de catalizadores de alto rendimiento en la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25 El etileno es la piedra angular de la industria petroquímica, puesto que; éste es el compuesto base para la producción de polímeros, etilbenceno y estireno, entre otros productos químicos de gran importancia en el mundo moderno. El etileno se produce a partir del craqueo con vapor (pirólisis) de fracciones de
30 hidrocarburos saturados, principalmente de etano y propano. Dicho

proceso se realiza en presencia de vapor sobrecalentado a temperaturas dentro del intervalo de 800-1000°C. La operación bajo estas condiciones implica una gran demanda energética y gastos muy altos relacionados con el costo y mantenimiento de los hornos que proporcionan el calor requerido para el proceso. También, debido al uso de altas temperaturas, se forma una gran variedad de subproductos, por ejemplo, diolefinas así como acetileno, compuestos observados en mayores concentraciones. La separación de estas especies del efluente del reactor requiere un esquema relativamente complejo que involucra la destilación extractiva y/o la deshidrogenación selectiva, esta última en el caso particular del acetileno, lo cual requiere de una inversión adicional. Por consiguiente, por razones económicas y ambientales, varias compañías y grupos de investigación alrededor del mundo han centrado sus esfuerzos en desarrollar un proceso alternativo para producir el etileno.

Una ruta atractiva para producir el etileno es a través de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano. La deshidrogenación oxidativa del etano (DHO-E) es una reacción exotérmica que no está limitada por el equilibrio termodinámico y, por lo tanto, es posible obtener la conversión completa del etano a bajas temperaturas de reacción (<500°C). Además, en la DHO-E, el número de reacciones secundarias es más limitado; generalmente, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono se presentan como los principales subproductos, mientras que la formación de coque es insignificante. A pesar de los grandes esfuerzos dedicados a obtener catalizadores de alta actividad y selectividad, actualmente, la aplicación industrial de la DHO-E aún está lejos de ser posible. De hecho, los cálculos económicos han indicado que los rendimientos a etileno reportadas hasta ahora durante la DHO-E

aún no son suficientes para considerarse como un proceso económicamente rentable. Por lo tanto, está claro que se requieren esfuerzos adicionales mayores para mejorar el rendimiento del catalizador, mientras que, en el contexto del proceso, particular
5 atención debe ser puesta en el diseño de una adecuada configuración de reactor debido a las características térmicas de las reacciones implicadas.

Los catalizadores a base de vanadio, soportados en materiales convencionales, fueron los primeros sistemas catalíticos
10 usados para la DHO-E, sin embargo, su eficiencia para producir etileno no fue muy alta (Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? Cavani et al., Catalysis Today, 127 (2007) 113). Particularmente, a mayores conversiones de etano, se observó la formación de una cantidad
15 importante de óxidos de carbono y ácido acético, en detrimento de la formación de etileno.

El uso de los catalizadores a base de óxidos de molibdeno y vanadio, junto con otros óxidos de metales de transición, por ejemplo, Ti, Cr, Mg, Fe, Co, Ni, Nb, Ta o Ce, calcinados a 400°C,
20 fue propuesto por Thorsteinson y colaboradores en "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Catalyst Containing Mixed Oxides of Molybdenum and Vanadium", Journal of Catalysis, 52 (1978) 116. El mejor resultado se obtuvo con un sólido de composición $\text{Mo}_{0.61}\text{V}_{0.31}\text{Nb}_{0.08}$ soportado en gamma alúmina, con un rendimiento
25 a etileno del 25% a 340°C.

Posteriormente, en las patentes U.S. 4,250,346, U.S. 4,524,236 y U.S. 4,568,790 asignadas a Union Carbide Corporation, se reportó la síntesis de un catalizador para la DHO-E a baja temperatura. La Patente Norteamericana No. 4,524,236,
30 particularmente, describe un catalizador con una composición

MoVNbSbM (M siendo al menos uno de los siguientes elementos Li, Sc, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Y, Ta, Cr, Fe, Co, Ni, Ce, La, Zn, Cd, Hg, Al, Ti, Pb, As, Bi, Te, U y W). El mejor resultado catalítico presentado en esta patente se obtuvo con el sistema

5 $\text{Mo}_{0.61}\text{V}_{0.26}\text{Nb}_{0.07}\text{Sb}_{0.04}\text{Ca}_{0.02}$, que exhibió una conversión de etano igual al 34% y una selectividad a etileno del 86% cuando la reacción se realizó a 330°C. Después de un incremento adicional en la temperatura de reacción hasta 400°C, el 73% del etano alimentado se convirtió, con una selectividad a etileno del 71%. En

10 la patente U.S. 4,250,346, se reporta que ocurre la formación del ácido acético durante la DHO-E.

En la Patente Norteamericana No. 5,162,578, concedida a Union Carbide Chemicals & Plastics y Union Carbide Corporation, y en el documento EP 0294846A3 con Union Carbide Corporation

15 como solicitante, McCain y colaboradores reivindican una composición catalítica con una fórmula general $\text{Mo}_a\text{V}_v\text{NbSbX}_e$, (X es al menos uno de los siguientes metales Li, Sc, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Y, Ta, Cr, Fe, Co, Ni, Ce, La, Zn, Cd, Hg, Al, Ti, Pb, As, Bi, Te, U y W, preferiblemente Ca) para producir ácido acético

20 a partir del etano, o una mezcla de etano/etileno, con una notable selectividad al ácido mencionado.

La Patente Japonesa JP 10143314 concedida a Mitsubishi Chemical Industries Ltd. describe un sistema catalítico de MoVSbX (donde X corresponde a Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh,

25 Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, In, Sn, Pb, Bi, Ce y metales alcalinos de tierras raras) que exhibe una estructura cristalina definida por un espectro de rayos X incluido en la patente. El sistema catalítico se usó para la oxidación selectiva de etano a etileno, con conversiones de etano de hasta un 90.8% y una selectividad a

30 etileno del 68%.

Los óxidos mixtos de MoVNbSb también se han propuesto como catalizadores eficaces para la deshidrogenación oxidativa del etano para producir etileno, así como ácido acético, en la patente EP-A-0294845 concedida a Union Carbide.

5 La Solicitud de Patente internacional WO 99/13980, asignado a Saudi Basic Ind., reporta un catalizador a base de Mo-V-Nb, adicionado con pequeñas cantidades de P, Hf, Te y/o As. Los sólidos fueron tratados térmicamente en una atmósfera de aire entre 250 y 450°C y posteriormente usados en la oxidación de
10 etano para producir ácido acético, reportando rendimientos dentro del intervalo del 12 al 17%.

En la Patente Japonesa JP10017523 concedida a Mitsubishi Chemical Industries Ltd. en 1998, los inventores propusieron un catalizador para la oxidación del etano a ácido acético. Este se
15 compone de un metal — Ru, Rh, Ir, Pd y/o Pt — soportado en un óxido mixto de MoVXZ. En esta patente, presta particular atención en un catalizador a base de Pd soportado en un óxido mixto constituido de MoVNbSb, el cual exhibió rendimientos a ácido acético de hasta un 59.7%.

20 Varias Solicitudes de P

atente y Patentes Norteamericanas, particularmente U.S. 6030920A, U.S. 6194610B1, U.S. 6310241B1, U.S. 6383977B1 y U.S. 2003/0100794A1, concedidas a Saudi Basic Industries Corporation, una compañía de Arabia Saudita. Estas patentes
25 reportan el desempeño de catalizadores a base de Mo y V promovidos con otros metales para la deshidrogenación oxidativa del etano a bajas temperaturas. Los experimentos de actividad catalítica contenidos en estos documentos, sin embargo, se realizaron usando oxígeno molecular como oxidante para producir
30 principalmente ácido acético, mientras que el etileno se forma

como un subproducto.

En la solicitud de patente U.S. 2003/01000794A1, se reivindica un nuevo catalizador con fórmula general $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Al}_c\text{X}_e\text{O}_z$, donde X es al menos uno de los elementos pertenece al grupo del W y Mn; Y es al menos un elemento seleccionado del grupo del Pd, Sb, Ca, P, Ga, Ge, Si, Mg, Nb y K; y "z" es un número entero que representa el número de átomos de oxígeno requeridos para satisfacer la valencia del Mo, V, Al, X e Y. Estos catalizadores se utilizaron en la oxidación parcial de etano para producir el ácido acético así como etileno.

Asimismo, métodos para producir un catalizador conteniendo Mo, V, Sb y Nb se reivindican también en las patentes U.S. 6,610,629 B2 y U.S. 7,109,144 B2, ambas asignadas a Asahi Kasei Kabushiki Kaisha. La composición del catalizador se representa por la fórmula general $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{Z}_d\text{O}_n$. Donde, Z corresponde a, por lo menos, un elemento perteneciente al siguiente grupo W, Cr, Ti, Al, Ta, Zr, Hf, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Zn, B, In, Ge, Sn, Pb, Bi, Y, Ga, metales de tierras raras y metales alcalinos de tierras raras. Estos catalizadores se emplearon en la amoxidación del propano o isobuteno.

En la solicitud de patente U.S. 2008/0161602A1, que reivindica los beneficios de la Patente Provisional U. S, No. 60/877,270, se describe una formulación catalítica denotada por la fórmula general $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Te}_d\text{Sb}_e\text{O}_f$, donde $a=1$, $b=0.01-1.0$, $c=0.1-1.0$, $d=0.1-1.0$ $e=0.01-1.0$ y f depende del estado de oxidación de los otros elementos. Una característica particular de estos catalizadores es que exhiben por lo menos dos fases cristalinas, a saber, una primera fase ortorrómbica denotada como M1 y una segunda fase pseudohexagonal denotada como M2. El sólido referido se usó para promover la oxidación parcial del propano a

ácido de acrílico, siendo el ácido acético uno de los subproductos más importantes.

Las solicitudes de patente U.S. 2011/0245571A1 y U.S. 2012/0016171A1, asignadas a Nova Chemical International S.A., reivindican un proceso para la preparación de un catalizador para la deshidrogenación oxidativa del etano, con una selectividad a etileno mayor del 90%, y una productividad de 2,500 g de etileno por hora y kilogramos de catalizador. El catalizador reivindicado es un sólido que contiene telurio, de fórmula general $V_x Mo_y Nb_z Te_m Me_n O_p$, donde Me es un metal que pertenece al grupo Ta, Ti, W, Hf, Zr y Sb, o una mezcla de los mismos. Los metales se depositan sobre una matriz integrada por los óxidos de Ti, Zr, Al, Mg, La, Si o mezclas de los mismos, o incluso una matriz de carbono.

La solicitud de patente U.S. 2010/0256432A1, asignada a Lummus Novolent GMBH/Lummus Technology Inc., y la patente U.S. 8,105,971 B2 de Lummus Technology Inc., reivindican un catalizador de alto rendimiento para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno. En este sistema catalítico representado por $Mo_{1.0} V_{0.29} Nb_{0.17} Sb_{0.01} Te_{0.0125} O_x$, la conversión de etano alcanzó valores de hasta el 81% con una selectividad a etileno del 89% cuando la reacción se condujo a 360°C. Se observa que este sólido también contiene el telurio como ingrediente de la formulación.

En el documento U.S. 2006/0183941A1, J.L. Dubois y colaboradores, reivindican un catalizador sin telurio representado por la fórmula general $Mo_{1.0} V_a Sb_b Nb_c Si_d O_x$, en la cual $a=0.006-1.0$, $b=0.006-1.0$, $c=0.006-1.0$, $d=0-3.5$ y "x" es la cantidad de oxígeno unido a otros elementos. El catalizador se aplica a la oxidación parcial de propano para producir el ácido de acrílico.

Uno de los catalizadores más eficientes para la

deshidrogenación oxidativa del etano a etileno se ha descrito en los documentos WO 03/064035 y U.S. 7,319,179 de J.M. López-Nieto y colaboradores, asignadas a UPV-CSIC. Se reivindica un catalizador a base de óxidos mixtos, MoTeVNb, que exhibió una producción de etileno de aproximadamente 75%. Este sólido de alta eficiencia también contiene telurio.

Catalizadores similares han sido reportados en la literatura abierta. Ueda y colaboradores en "Selective oxidation of light alkanes over hydrothermally synthesized Mo-V-M-O (M=Al, Ga, Bi, Sb, and Te) oxide catalysts", *Applied Catalysis A: General* 200 (2000) 135. En todos los casos, la formación de ácido acético, sin embargo, se observa siempre en el efluente de reactor. La selectividad a etileno es menor al 75% para una conversión de etano menor al 20%.

También, Botella y colaboradores en "Selective oxidation of ethane: Developing an orthorhombic phase in Mo—V—X(X = Nb, Sb, Te) mixed oxides", *Catalysis Today* 142 (2009) 272, utilizó un catalizador con base en MoVSb para la ODH-E con una capacidad de convertir aproximadamente 40% de etano y una selectividad a etileno en el intervalo del 90-92%.

Debido a las ventajas económicas, técnicas y ambientales que ha exhibido el proceso para producir el etileno mediante la deshidrogenación oxidativa de etano, la atención de los grupos de investigación se ha centrado principalmente en la mejora de la formulación del catalizador. Uno de los desafíos principales es la minimización de la formación de subproductos, particularmente los óxidos de carbono (CO_x). Estos compuestos, además de disminuir la eficiencia global del proceso, se generan a través de reacciones muy exotérmicas. Por lo tanto, se espera que los catalizadores con un alto potencial a usar a escala industrial exhiban una selectividad

a etileno entre el 80 y 85%, con una conversión de etano situada en el intervalo de 50-60%. Por otra parte, la formación de los productos oxigenados, por ejemplo, ácido acético y/o aldehídos, se debe evitar, puesto que su presencia implicaría etapas adicionales de separación o probables problemas en el reactor.

Por otra parte, la presencia del telurio parece ser imprescindible en la mayoría de los sistemas catalíticos de alta eficiencia reportados en muchas patentes hasta la fecha, para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno. Sin embargo, la susceptibilidad relativamente alta del telurio a las atmósferas reductoras, junto con la gran cantidad de metal que se pierde durante las etapas de activación térmica, parecen ser una restricción para llevar el catalizador a nivel industrial. Este problema estaría siempre latente en la práctica industrial puesto que, durante la operación, la mezcla de reacción se puede componer del etano diluido en nitrógeno, es decir, una mezcla reductora que, en presencia de zonas calientes favorecería la reducción y además la pérdida del telurio con la consiguiente reducción gradual del desempeño catalítico del sólido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS DE LA INVENCION

Figura 1. Espectros de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 8. (A) Sólido seco a 100°C, y (B) Sólido tratado térmicamente en atmósfera de nitrógeno a 600°C. El símbolo [*] denota la fase M1 y [+] la fase M2;

Figura 2. Espectro de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 18 después del tratamiento térmico en atmósfera de aire a 280°C, seguido por tratamiento térmico en flujo de nitrógeno a 600°C. El símbolo [*] denota la fase M1, [+] la fase M2, [○] $(\text{MoV}_x)_{5-x}\text{O}_{14}$ y [●] MoO_3 ;

Figura 3. Espectro de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 19 después del tratamiento térmico en atmósfera de aire a 280°C, seguido por tratamiento térmico en flujo de nitrógeno a 600°C. El símbolo [*] denota la fase M1, [+] la fase M2, [○] (MoV_x)_{5-x}O₁₄ y [●] MoO₃;

Figura 4. Espectro de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 20 después del tratamiento térmico en atmósfera de aire a 280°C, seguido por tratamiento térmico en flujo de nitrógeno a 600°C. El símbolo [*] denota la fase M1, [+] la fase M2, y [○] (MoV_x)_{5-x}O₁₄;

Figura 5. Espectro de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 21 después del tratamiento térmico en atmósfera de aire a 300°C, seguido por tratamiento térmico en flujo de nitrógeno a 600°C. El símbolo [*] denota la fase M1, [+] la fase M2, y [○] (MoV_x)_{5-x}O₁₄;

Figura 6. Espectro de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 22 después de un tratamiento térmico a 625°C en flujo de nitrógeno. El símbolo [*] denota la fase M1, [+] la fase M2, y [○] (MoV_x)_{5-x}O₁₄;

Figura 7. Espectros de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 23. (A) Sólido seco a 100°C, (B) Sólido tratado térmicamente a 200°C en atmósfera de aire, seguido por tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno, y (C) Sólido tratado térmicamente en atmósfera de aire a 250°C, seguido por tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno. El símbolo [*] denota la fase M1, [+] la fase M2, y [○] MoO₃;

Figura 8. Espectros de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 24. (A) Sólido seco a 100°C, (B) Catalizador después de tratamiento térmico a 200°C en atmósfera de aire seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de

nitrógeno. El símbolo [*] denota la fase M1, y [+] la fase M2;

Figura 9. Espectros de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 25. (A) Sólido seco a 100°C, (B) Catalizador después de tratamiento térmico a 200°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno, (C) Catalizador tratado térmicamente a 250°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno, y (D) Catalizador tratado térmicamente a 280°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno. El símbolo [*] denota la fase M1, [+] la fase el M2, y [•] MoO₃;

Figura 10. Espectros de DRX del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 27. (A) Sólido seco a 100°C, (B) Catalizador después de un tratamiento térmico a 200°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno, (C) Catalizador tratado térmicamente a 250°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno. El símbolo [*] denota la fase M1, y [+] la fase el M2, y [•] MoO₃;

Figura 11. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 8 después de secar a 100°C. Esta morfología es representativa de los sólidos preparados con el método hidrotérmico descrito en la presente;

Figura 12. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 23. (Columna A) Imágenes del sólido seco a 100°C, y (Columna B) imágenes del catalizador sometido a un tratamiento térmico a 250°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno;

Figura 13. Imágenes de la Microscopía Electrónica de Barrido

del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 28. (Columna A) Imágenes del sólido seco a 100°C y (Columna B) Imágenes del catalizador sometido a un tratamiento térmico a 250°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno;

Figura 14. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido, con análisis químico elemental dentro de las zonas seleccionadas (parte inferior), mediante la técnica de Espectroscopia Electrónica Dispersiva. (Columna A) Catalizador del ejemplo 23 y (Columna B) Catalizador del ejemplo 28. Ambos catalizadores incluidos en esta figura se sometieron a tratamiento térmico a 250°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno;

Figura 15. (Columna A) Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución de los cristales presentes en el catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 23. (Columna B) Patrones de nano-difracción de electrones del área seleccionada (PNDAS), que corresponden al área circular marcada sobre el cristal seleccionado de la columna A. Estas imágenes concuerdan con los patrones de DRX mostrados en la figura 7, confirmando la presencia de varias fases cristalinas. (A) Imagen correspondiente a un cristal de la fase M1, la cual se confirmó por su patrón de nanodifracción de electrones (lado derecho), (B) Imagen correspondiente a un cristal de la fase M2, la cual se confirmó por su patrón de nanodifracción de electrones (lado derecho), y (C) Imagen correspondiente a un cristal de la fase MoO₃, la cual se confirmó por su patrón de nanodifracción de electrones (lado derecho). Este catalizador fue tratado térmicamente a 250°C en atmósfera de aire, seguido por un segundo tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno;

Figura 16. Imágenes de la Microscopía Electrónica de Barrido, con análisis químico elemental (lado derecho) dentro de las zonas seleccionadas, mediante la técnica de la Espectroscopia Electrónica Dispersiva, del catalizador preparado de acuerdo al ejemplo 29. El catalizador se sometió a tratamiento térmico a 600°C en flujo de nitrógeno;

Figura 17. Espectros de DRX de los catalizadores preparados de acuerdo a: (A) ejemplo 10, (B) ejemplo 11, (C) ejemplo 12, (D) ejemplo 13 y (E) ejemplo 14. El símbolo [*] denota la fase M1, [+] la fase M2, y [•] MoO₃; y

Figura 18. Señales cromatográficas obtenidas durante la prueba catalítica de los catalizadores preparados de acuerdo con el ejemplo 21, que indican la ausencia de hidrocarburos oxigenados durante la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha descubierto un proceso muy selectivo para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno, el cual consiste en poner en contacto el etano y un agente oxidante, en condiciones de reacción de deshidrogenación oxidativa, con un catalizador sólido a base de óxidos mixtos multimetálicos libres de telurio, el cual es representado por la siguiente fórmula



donde A representa Nb, W, Ga, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o mezclas de los mismos, h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0; 0 ≤ j ≤ 2.0, y la relación i/h entre 0.3 y 10.0, donde x representa el número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico. El catalizador resultante tiene una fase cristalina M1,

y una o más fases cristalinas adicionales, que dan lugar a un catalizador de deshidrogenación oxidativa muy activo y selectivo para la conversión del etano a etileno, sin la presencia de telurio en la composición del catalizador.

5 El catalizador de la fórmula (I) se puede preparar por:

A) un proceso que consiste en formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y de un compuesto director de estructura seleccionado del grupo que consiste de las aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetra-metilamonio e hidrazina, y someter dicha mezcla, libre de telurio, a condiciones hidrotérmicas para formar un sólido, lavar y secar dicho sólido, y activar térmicamente dicho sólido seco para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1; o

10

15

B) un proceso que comprende formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y tratar térmicamente dicha mezcla, libre de telurio, para formar un sólido de MoVSb, dopando dicho sólido de MoVSb con un catión metálico representado por A, y activar térmicamente el sólido de MoVSb dopado con el catión metálico A, para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas, además de la fase cristalina M1.

20

Notablemente, se ha encontrado que preparar el catalizador de la fórmula (I) mediante alguno de dichos procesos, la deshidrogenación oxidativa del etano, usando el catalizador resultante, presenta un rendimiento catalítico superior al MoVSb obtenido por un método hidrotérmico común, a pesar de la ausencia del telurio en el catalizador.

25

De acuerdo con una modalidad de la invención, el catalizador

30

sólido de óxido mixto multimetálico de la fórmula (I), se prepara por un proceso que consiste en formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y de un compuesto director de estructura seleccionado del grupo que
5 consiste de aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetra-metilamonio e hidrazina, y someter dicha mezcla, libre de telurio, a tratamiento hidrotérmico, para formar un sólido, lavar y secar dicho sólido, y activar el sólido seco para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas
10 además de la fase cristalina M1. Los compuestos directores de estructura preferidos son metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, o mezclas de los mismos. El tratamiento hidrotérmico se puede realizar a una temperatura de entre 100-200°C durante 6-150 horas y los sólidos resultantes se lavan y secan a 80-120°C,
15 antes de la activación. El tratamiento hidrotérmico preferido se realiza a una temperatura de entre 150-180°C durante 12-48 horas.

La activación de los sólidos secos implica un primer tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 350°C bajo una
20 atmósfera oxidante y/o reductora y/o inerte durante 1 a 5 horas; y posteriormente un segundo tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C bajo una atmósfera oxidante o inerte durante 1 a 5 horas.

De acuerdo con otra modalidad de la invención el catalizador
25 sólido de óxido mixto multimetálico se prepara por un proceso que comprende el formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y tratar térmicamente dicha mezcla, libre de telurio, para formar un sólido de MoVSb, dopar el sólido MoVSb con un catión metálico seleccionado del
30 grupo que consiste en Nb, Cu, W, Bi, Sn, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Zr,

elementos de tierras raras, metales alcalino o alcalinotérreos, como sales, óxidos, hidróxidos, o alcóxidos, y activar térmicamente el sólido MoVSb dopado con el catión metálico para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas, además de la fase cristalina M1. Preferiblemente, el catión metálico dopante es Nb, W, Sn, Cu o K. De acuerdo con esta modalidad, el sólido MoVSb se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C antes de dopar dicho sólido MoVSb y después activar el sólido MoVSb dopado con el catión de metálico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C, bajo una atmósfera oxidante o inerte durante aproximadamente 1 a 5 horas.

De acuerdo con una modalidad adicional de la presente invención, el óxido mixto multimetálico tiene la fórmula



donde h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0; la relación i/h entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico; se prepara con un proceso, que comprende, formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y de un compuesto director de estructura seleccionado del grupo que consiste en aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetrametilamonio e hidrazina, y someter dicha mezcla, libre de telurio, a condiciones hidrotérmicas para formar un sólido, lavar, secar dicho sólido, y activar térmicamente dicho sólido seco para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1. El compuesto director de estructura preferido es metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, o mezclas de

las mismas. El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo a una temperatura entre 100-200°C durante 6-150 horas; los sólidos resultantes se lavan y secan a 80-120°C antes de la activación. Preferiblemente, el tratamiento hidrotérmico se realiza a una temperatura de entre 150-180°C durante 12-48 horas. La activación implica un primer tratamiento térmico a una temperatura en un rango de aproximadamente 150 a aproximadamente 350°C bajo una atmósfera oxidante y/o reductora y/o inerte durante 1 a 5 horas; y un segundo tratamiento térmico a temperaturas que oscilan de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C bajo una atmósfera oxidante o inerte durante 1 a 5 horas.

De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, el óxido mixto multimetálico que tiene la fórmula



donde h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, la relación de i/h está entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico, se prepara mediante un proceso, que comprende, formar una solución acuosa, libre de telurio, de los precursores metálicos que consisten en molibdeno, vanadio y antimonio y de un compuesto director de estructura seleccionado del grupo que consiste en aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetra-metilamónio e hidrazina, y someter dicha mezcla sin telurio a condiciones hidrotérmicas para formar un sólido, lavar y secar dicho sólido, y activar térmicamente dicho sólido seco para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1. El compuesto director de estructura preferido es metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, o mezclas de las mismas. El tratamiento hidrotérmico y

la activación se realizan según se describió previamente. En esta modalidad los únicos precursores metálicos mezclados con el compuesto director de estructura son molibdeno, vanadio y antimonio. Por lo tanto, los otros metales o precursores metálicos, como niobio, se excluyen de la solución o mezcla, y los metales básicos del catalizador son solamente molibdeno, vanadio y antimonio.

Otra modalidad implica la formación de un óxido mixto multimetálico que tiene la fórmula



donde A representa Nb, W, Ga, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o mezclas de los mismos, h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, $0.0001 \leq j \leq 2.0$, la relación i/h está entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico, dicho catalizador tiene una fase cristalina M1, y una o más fases cristalinas adicionales; dicho proceso comprende, formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y tratar térmicamente dicha mezcla, libre de telurio, para formar un sólido de MoVSb, dopando dicho sólido de MoVSb con un catión metálico dopante representado por A, y activar térmicamente el sólido de MoVSb adicionado con el catión metálico A para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1. El catión metálico dopante preferido es Nb, W, Sn, Cu o K. El sólido MoVSb se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C antes de dopar dicho sólido de MoVSb, y después se activa dicho sólido de MoVSb dopado con el catión metálico a una temperatura en el

intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C bajo una atmósfera oxidante o inerte durante aproximadamente 1 a 5 horas.

De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, el
5 óxido mixto multimetálico que tiene la fórmula



donde A representa Nb, W, Ga, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o mezclas de los mismos, h e i, respectivamente están comprendidos
10 en el intervalo de 0.001 y 4.0, $0.0001 \leq j \leq 2.0$, la relación i/h está entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico, se prepara con un proceso que comprende las etapas,

15 (a) formar una mezcla, libre de telurio, de los cationes metálicos, los cuales preferiblemente consisten en los cationes de molibdeno, vanadio y antimonio,

(b) tratar térmicamente la mezcla, libre de telurio, para formar un sólido MoVSb,

20 (c) calcinar el sólido MoVSb libre de telurio, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C, en una atmósfera inerte, durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas;

(d) dopar el sólido MoVSb adicionando un catión metálico
25 representado por A, tal como Nb, W, Sn, Cu o K, y

(e) calcinar el sólido MoVSb dopado con el catión metálico A a una temperatura de 150 a aproximadamente 700°C, en una atmósfera inerte, preferiblemente bajo nitrógeno, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas para formar un
30 catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase

cristalina M1.

Cada una de las etapas desde (a) hasta (e) se realiza sin adición de oxígeno o H_2O_2 . La expresión "sin adición de oxígeno" significa que ni aire, o un gas conteniendo oxígeno, se introducen en alguna etapa de proceso. Asimismo, la expresión "sin adición de H_2O_2 " significa que no se adiciona H_2O_2 en alguna etapa del proceso. En esta modalidad preferida de la invención ningún catión metálico, distinto al Mo, V o Sb, está presente durante la formación del catalizador, hasta que se adiciona el catión metálico A, como Nb.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con métodos de preparación para obtener catalizadores de óxidos mixtos multimetálicos, libres de telurio, su proceso de activación y su uso en la oxidación parcial del etano a etileno.

Notablemente, el uso de los catalizadores, libres de telurio, de óxidos mixtos multimetálicos de la presente invención para la deshidrogenación oxidativa del etano, producen una alta conversión de etano y una alta selectividad a etileno, a temperaturas moderadas ($<500^\circ C$), sin formación de hidrocarburos oxigenados, como se mostró en la figura 18, la cual corresponde a los catalizadores preparados de acuerdo con el ejemplo 21.

Los catalizadores de la presente invención se pueden representar por la fórmula general MoVSbA, donde A es uno de los siguientes elementos: Nb, W, GA, BI, Sn, Ti, Fe, Co, Cu, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras, metales alcalinos o metales alcalinos de tierras raras o una mezcla de los mismos. De acuerdo con otra modalidad, el catalizador se puede representar por la fórmula MoVSb.

La presente invención involucra la deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras para producir olefinas, más específicamente,

un procedimiento para realizar la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno por medio de un proceso donde el etano se pone en contacto con oxígeno o con una corriente que contiene oxígeno, y/o con otro agente oxidante, con un catalizador compuesto por óxidos mixtos multimetálicos. El catalizador es un sólido, libre de telurio, que contiene Mo, V y Sb, y puede incluir opcionalmente un metal A, este último seleccionado de la siguiente lista: Nb, W, Ga, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o mezclas de los mismos. El catalizador, en la forma tratada térmicamente, se representa por la fórmula general MoVSbAO correspondiente a un sólido, en el cual, los elementos metálicos están en combinación con el oxígeno para producir una mezcla de óxidos metálicos, con estados de oxidación variables.

En una modalidad preferida de la invención, el molibdeno, vanadio y antimonio están presentes en forma de óxido mixto tratado térmicamente, la formulación del catalizador teniendo la fórmula,



donde h e i, respectivamente, están cada una entre 0.001 y 4.0, la relación de i/h respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico.

En esta modalidad, el catalizador se prepara mediante un proceso, que comprende, formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio en solución con un compuesto "director de estructura" seleccionado del grupo consistiendo de las aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetra-metilamonio e

hidrazina, y sometiendo dicha mezcla, libre de telurio, a condiciones hidrotérmicas para formar un sólido. El sólido resultante se lava y seca, y después se activa térmicamente, para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1, fases cristalinas tales como M2 y/o MoO_3 . Se prefiere especialmente que los únicos metales en el catalizador, además del compuesto director de estructura, sean los metales básicos de MoVSb sin algún otro metal adicional o promotor. Asimismo, después de la activación y de la formación de la fase cristalina M1, no se requiere un tratamiento adicional o posterior para proporcionar un catalizador muy activo y selectivo.

El compuesto director de estructura preferido es metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, o mezclas de las mismas. El tratamiento hidrotérmico se realiza a temperaturas entre 100-200°C por 6-150 horas y los sólidos resultantes se lavan y secan a 80-120°C antes de la activación. Preferiblemente, el tratamiento hidrotérmico es a una temperatura entre 150-180°C por 12-48 horas. La activación implica un primer tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 350°C, preferiblemente 160 a aproximadamente 300°C, en atmósfera oxidante y/o reductora y/o inerte por 1 a 5 horas; y un segundo tratamiento térmico a temperaturas que oscilan de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C, preferiblemente de 550 a 650°C bajo una atmósfera oxidante o inerte por 1 a 5 horas.

En otra modalidad preferida, el catalizador tiene la fórmula empírica:



donde A representa Nb, W, Ga, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o

mezclas de los mismos, h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, $0.0001 \leq j \leq 2.0$, la relación de i/h está entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico, dicho catalizador tiene una fase cristalina M1, y una o más fases cristalinas adicionales, dicho proceso comprende, formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y tratar térmicamente dicha mezcla, libre de telurio, para formar un sólido un MoVSb, dopando dicho sólido de MoVSb con un catión metálico dopante representado por A, y activar térmicamente el sólido de MoVSb dopado con el catión metálico A para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1. El catión metálico dopante preferido es Nb, W, Sn, Cu o K. Antes de doparlo, el sólido MoVSb se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C y después de doparlo el sólido MoVSb se activa a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C bajo una atmósfera oxidante o inerte durante aproximadamente 1 a 5 horas. Puesto que "x" depende del estado de oxidación de los elementos Mo, V, Sb y A, la cantidad de oxígeno en el catalizador representado por "x" no sólo depende de la composición química, sino principalmente del proceso de activación empleado, puesto que la combinación apropiada de agentes oxidantes y/o reductores permite adaptar el estado de oxidación de los átomos metálicos, para que generen catalizadores muy activos y selectivos.

Una modalidad especialmente preferida de la invención involucra la formación de un óxido mixto multimetálico teniendo la fórmula



donde A representa Nb, W, GA, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o mezclas de los mismos, h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, $0.0001 \leq j \leq 2.0$, la relación de i/h está entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico, dicho catalizador teniendo una fase cristalina M1, y una o más fases cristalinas adicionales, dicho proceso comprende las etapas,

(a) formar una mezcla, libre de telurio, de los cationes metálicos, dichos cationes metálicos consisten de los cationes de molibdeno, vanadio y antimonio,

(b) tratar térmicamente la mezcla, sin telurio, para formar un sólido MoVSb,

(c) calcinar el sólido MoVSb, libre de telurio, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C, en una atmósfera inerte, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas;

(d) dopar el sólido MoVSb mediante la adición de un catión metálico representado por A, tal como Nb, W, Sn, Cu o K, y

(e) calcinar el sólido MoVSb dopado con el catión metálico A a una temperatura de 150 a aproximadamente 600°C, en una atmósfera inerte, preferiblemente en nitrógeno, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1,

Cada una de las etapas desde (a) hasta (e) se realiza sin adición de oxígeno o H₂O₂. La expresión "sin adición de oxígeno" significa que ni aire, o un gas conteniendo oxígeno, se introducen en alguna etapa de proceso. Asimismo, la expresión "sin adición de

H₂O₂” significa que no se adiciona H₂O₂ en alguna etapa del proceso. En esta modalidad preferida de la invención ningún catión metálico, distinto al Mo, V o Sb, está presente durante la formación del catalizador, hasta que se adiciona el catión metálico A, como
 5 Nb.

En una modalidad preferida adicional, A corresponde a Nb, W, Ga, Bi, Sn, Ti, Fe, Co, Cu, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras, metales alcalinos, o metales alcalinos de tierras raras, o mezclas de los mismos.

10 En otra modalidad preferida, A representa Nb, W, Sn, Cu, K o mezclas de los mismos.

En una modalidad preferida, los óxidos mixtos multimetálicos preparados y/o aquellos activados tratados térmicamente, contienen Mo, V y Sb en forma de al menos un óxido mixto en la
 15 formulación del catalizador.

Después del tratamiento térmico realizado para activar los sólidos, el sólido tratado térmicamente exhibe un patrón de rayos X con varias líneas de difracción. Las líneas de difracción más importantes presentes en el sólido activado se encontraron a 2 θ
 20 igual a 6.6 $\pm$ 0.4, 7.7 $\pm$ 0.4, 9.0 $\pm$ 0.4, 22.2 $\pm$ 0.4, 26.7 $\pm$ 0.4, 26.8 $\pm$ 0.4, 27.1 $\pm$ 0.4; correspóndelas cuales corresponden a la estructura ortorrómbica tipo bronce, denominada como fase cristalina M1 (ICSD 55097). Esta fase se ha reivindicado recurrentemente como la más activa para la deshidrogenación oxidativa del etano a
 25 etileno. Por lo tanto, muchos esfuerzos se han realizado para producir sólidos con solamente la fase M1. Sin embargo, los sólidos activados preparados de acuerdo con los métodos presentados en esta invención, frecuentemente presentan patrones de DRX con las líneas de difracción adicionales, que denotan la
 30 presencia de otros óxidos metálicos, los cuales son parte también

de la composición del sistema catalítico multimetálico. Cabe hacer notar que estos sólidos activados son notablemente más activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno, incluso en comparación con aquellos que exhiben solo la fase M1.

5 Como puede ser observado en los patrones de DRX mostrados en las figuras 2 a 7, 9, 10 y 17, y en las imágenes de la microscopía reportadas en las figuras 14 a 16, donde se detecta la presencia de las estructuras cristalinas además de la fase M1. El sólido resultante es un catalizador altamente activo y selectivo para la
10 deshidrogenación oxidativa del etano a etileno.

El catalizador puede ser soportado en un sólido, tal como, sílice, sílica-gel, sílice amorfa, óxido de zirconio, carburo de silicio, alúmina, óxido de titanio, cordierita, caolín, aluminosilicatos o una mezcla de los mismos, la figura 16 se presenta como ilustración. La
15 cantidad del soporte seleccionado oscila desde 20 a 70% peso, del peso total del catalizador. Asimismo, el catalizador puede ser un óxido mixto multimetálico autosoportado, y/o en fuerte interacción con la fase cristalina obtenida y/o segregada de los elementos metálicos inicialmente presentes en el sólido precursor, como se
20 confirma en las figuras, 10(C) y 14. En este sentido, el óxido metálico segregado permite la formación de cristales de tamaño nanométrico de la fase activa M1 del óxido multimetálico, incrementando de esta manera el número de sitios activos en el catalizador. En una forma preferida, es deseable que la fase
25 segregada sea la fase cristalina del óxido de molibdeno (MoO_3) y/o la fase M2, las cuales facilitan la dispersión de los cristales nanométricos del óxido mixto multimetálico, principalmente la fase M1.

30 **Métodos de preparación de los óxidos mixtos multimetálicos.** El

catalizador de óxidos mixtos multimetálicos se puede preparar por métodos convencionales a partir de soluciones conteniendo los compuestos de los varios elementos, a partir de las soluciones de los mismos elementos puros, o a partir de la mezcla de ambos, mediante el ajuste de las relaciones atómicas deseadas. Las soluciones mencionadas anteriormente son soluciones preferiblemente acuosas.

El procedimiento para preparar el catalizador de óxidos mixtos multimetálicos comprende al menos las siguientes etapas:

1. Una primera etapa en la cual los diferentes precursores metálicos se mezclan y el pH de las soluciones se puede ajustar.

2. La segunda etapa implica el ajuste de las condiciones de preparación de la mezcla de precursores metálicos de la etapa anterior para producir un sólido, ya sea mediante un proceso hidrotérmico o mediante un proceso de tratamiento térmico.

3. La tercera etapa implica el secado del sólido obtenido en la segunda etapa.

4. La cuarta etapa implica el procedimiento de tratamiento térmico del sólido seco, para obtener un sólido activado, el cual puede ser usado como catalizador para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno.

En la primera etapa, los precursores metálicos pueden ser: elementos metálicos puros, sales metálicas, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos, ácidos minerales, y/o mezclas de los mismos. El pH de la mezcla de óxidos mixtos multimetálicos de la primera etapa se puede ajustar con bases orgánicas o inorgánicas o con ácidos minerales, tales como, amoníaco, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl o mezcla de los mismos.

De acuerdo con un procedimiento de preparación, después de la segunda etapa la mezcla se somete a un tratamiento

hidrotérmico, como segunda etapa, y se mantiene entre 100-200°C durante 12-150 horas. Después de la segunda etapa la mezcla se trata térmicamente a una temperatura que oscila entre 50-100°C. Posteriormente, la mezcla se somete a un proceso de evaporación para eliminar el agua.

En el procedimiento de preparación con “dopaje”, en el cual los elementos de dopaje son incorporados a los óxidos mixtos multimetálicos en la primera etapa, tales elementos incorporados incluyen Nb, Cu, W, Bi, Sn, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Zr, elementos de tierras raras, metal alcalino o metal alcalinotérreo, como sales, óxidos, hidróxidos, o alcóxidos, puros o como mezclas de los mismos. Posteriormente, la mezcla se trata térmicamente a una temperatura que oscila entre 50-100°C y sometida a un proceso de evaporación para eliminar el agua.

La mezcla de óxido mixto multimetálico, preparada en la segunda etapa ya sea por tratamiento hidrotérmico o tratamientos térmicos, se lava o seca a 80-120°C, como una tercera etapa.

Los sólidos secos, obtenidos en la tercera etapa, son activados mediante tratamientos térmicos a temperaturas que oscilan entre 150-350°C en atmósfera oxidante y/o reductora y/o inerte durante 1 a 5 horas; y posteriormente se tratan térmicamente a temperaturas que oscilan entre 150 y 700°C en flujo oxidante y/o inerte, preferiblemente nitrógeno, durante 1 a 5 horas.

Los sólidos lavados y secos preparados en la segunda etapa, ya sea mediante tratamiento hidrotérmico o térmico, se tratan térmicamente a una temperatura que oscila entre 150 y 700°C. Posteriormente, las soluciones dopantes conteniendo los elementos, tales como, Nb, Cu, W, Bi, Sn, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Zr, elementos de tierras raras, metal alcalino o metal alcalinotérreo, como sales, óxidos, hidróxidos, o alcóxidos, puros o

como mezclas de los mismos; son mezclados con el sólido tratado térmicamente. Los materiales promovidos obtenidos de esta manera se secan a 80-120°C. Los sólidos secados se activan mediante tratamientos térmicos a temperaturas que oscilan entre 150-350°C, preferiblemente entre 160-300°C, en atmósfera oxidante y/o reductora y/o inerte durante 1 a 5 horas; y posteriormente se tratan térmicamente a temperaturas que oscilan entre 150 y 700°C, preferiblemente entre 550 y 650° en flujo oxidante y/o inerte, preferiblemente nitrógeno, durante 1 a 5 horas.

De acuerdo con el proceso para preparar el catalizador de la presente invención, en el cual un compuesto director de estructura se agrega a la mezcla del óxido mixto multimetálico preparada en la primera etapa, tales especies orgánicas se utilizan como templantes, o agentes directores de estructura o como modificadores del estado de oxidación de los elementos metálicos que forman el sólido. Cuando tal compuesto orgánico se agrega a la mezcla de óxido mixto multimetálico, la mezcla se somete, ya sea a tratamiento hidrotérmico o a tratamiento térmico, como segunda etapa, a una temperatura entre 100-200°C, preferiblemente entre 150-180°C durante 12-48 horas. Como tercera etapa, el sólido obtenido se lava y seca a 80-120°C. El compuesto orgánico director de estructura puede ser aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetrametilamonio o hidrazina. Preferiblemente, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, o mezclas de las mismas. La cantidad de amina que se incorpora a la mezcla del óxido mixto multimetálico depende de la cantidad de Mo que el catalizador contendrá. La relación atómica de nitrógeno (en la amina) a Mo en la mezcla del óxido mixto multimetálico está en el intervalo de 0.0001-5.0.

Si se agrega hidrazina a la mezcla del óxido mixto

multimetálico, como compuesto director de estructura, éste se usara en una relación molar de N_2H_4/Mo dentro del rango de 0.001 a 2.0, preferiblemente entre 0.01 y 1.0.

En la primera etapa de mezclado, los precursores metálicos son molibdeno, vanadio y antimonio, los cuales se pueden agregar como elementos metálicos puros, o sales metálicas, u óxidos metálicos, o hidróxidos metálicos, o alcóxidos metálicos o ácidos minerales o como mezclas de los mismos. Por lo tanto, los sulfatos, oxalatos, haluros o nitratos se pueden usar como sales metálicas, preferiblemente haluros y sulfatos. El término "precursor metálico" se propone para incluir cualquier forma de molibdeno, vanadio y antimonio.

El molibdeno se puede agregar en la etapa de mezclado preferiblemente en forma de molibdato de amonio, ácido molíbdico, hepta-molibdato de amonio u óxido de molibdeno. El vanadio se puede incorporar también durante la etapa de mezclado, preferiblemente en forma de vanadato de amonio, sulfato de vanadilo, óxido de vanadio, oxalato de vanadilo o cloruro de vanadilo. El antimonio, a su vez, también se puede agregar durante la etapa de mezclado preferiblemente como óxido de antimonio, sulfato de antimonio, oxalato de antimonio, cloruro de antimonio, bromuro de antimonio, yoduro de antimonio, fluoruro de antimonio o antimonio metálico. En tales compuestos, el antimonio puede estar en forma de $Sb(III)$, $Sb(V)$ o $Sb(0)$, preferiblemente como compuesto de $Sb(III)$.

Los elementos dopantes Nb, Cu, W, Bi, Sn, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Zr, metales de tierras raras, metales alcalinos o metales alcalinos de tierras raras, se pueden agregar en forma de óxidos, hidróxidos o alcóxidos, puros o como parte de una mezcla de dos o más elementos. Como fuente de metales, se pueden utilizar los

sulfatos, oxalatos, haluros o nitratos metálicos, preferiblemente los haluros y sulfatos.

La hidrazina, a su vez, también se puede agregar durante la etapa de mezclado o una vez que todos los compuestos metálicos
5 diferentes ya se han incorporado.

La etapa de mezclado puede ser seguida por un tiempo de espera en un reactor, ya sea de manera estática o en agitación. El periodo de tiempo, estático o en agitación, se puede realizar a presión atmosférica o bajo presión. Después de concluir la etapa
10 de mezclado, la formación del precursor sólido del catalizador de óxido mixto multimetálico se realiza, ya sea mediante proceso hidrotérmico o proceso térmico.

La tercera etapa, para el proceso térmico, se puede realizar mediante métodos convencionales, es decir, evaporación en un
15 horno, o secado a vacío, o secado por aspersion, y/o una mezcla de los mismos.

En el caso particular de preparar dichos materiales a través de un procedimiento hidrotérmico, la temperatura y el tiempo de síntesis de reacción tienen un efecto importante sobre las
20 propiedades fisicoquímicas del sólido. Por lo tanto, la temperatura de síntesis oscila entre 100 y 200°C y, preferiblemente entre 150 y 180°C. El tiempo de síntesis esta, preferiblemente, en el intervalo de 6-150 horas, y más específicamente, de 12 a 48 horas.

En una preparación alternativa del procedimiento descrito en la presente invención, donde la mezcla de óxidos mixtos multimetálicos de molibdeno, vanadio y antimonio se incorporan como óxidos metálicos sobre un soporte, tal como, sílice, silica-gel, sílice amorfa, óxido de zirconio, carburo de silicio, óxido de aluminio, titanio, cordierita, caolín, aluminosilicatos o una mezcla
30 de los mismos.

En una preparación alternativa del procedimiento descrito en la presente invención, donde la cantidad de óxidos metálicos usados como soporte, tal como, sílice, silica-gel, sílice amorfa, óxido de zirconio, carburo de silicio, óxido de aluminio, titania, cordierita, caolín, aluminosilicatos, o una mezcla de los mismos, puede oscilar entre 20 a 70% en peso.

En una preparación alternativa del procedimiento descrito en la presente invención, donde un agente oxidante, tal como H_2O_2 , se agrega a la mezcla de óxidos mixtos multimetálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y el soporte seleccionado, para ajustar el estado de oxidación de los cationes. La mezcla final se somete a tratamiento térmico a una temperatura que oscila entre 50-100°C, preferiblemente entre 70-90°C, y posteriormente se somete a un proceso de evaporación para eliminar el agua. Como etapa final, el sólido obtenido se lava y seca a 80-120°C.

Proceso de activación de los óxidos mixtos multimetálicos. El proceso de activación para los óxidos mixtos multimetálicos secos se realiza mediante tratamientos térmicos a temperaturas que oscilan entre 150-350°C, preferiblemente entre 160-300°C en atmósfera oxidante y/o reductora y/o inerte durante 1 a 5 horas, preferiblemente 2 horas; y posteriormente se tratan térmicamente a temperaturas que oscilan de 150 a 700°C, preferiblemente de 550 a 650°C en flujo oxidante y/o inerte, preferiblemente nitrógeno, durante 1 a 5 horas, preferiblemente durante 2 horas.

En el proceso de activación de los sólidos secos obtenidos en la tercera etapa, los agentes oxidantes pueden ser oxígeno, aire, CO_2 , óxido nitroso, ozono o mezclas de los mismos, preferiblemente oxígeno y aire.

Alternativamente, la activación de los sólidos secos obtenidos

en la tercera etapa se puede realizar con agentes inertes que incluyen nitrógeno, argón, helio, criptón, neón, xenón o mezclas de los mismos, preferiblemente nitrógeno.

Asimismo, el proceso de activación de los sólidos secos
5 obtenidos en la tercera etapa se puede realizar con agentes reductores que incluyen hidrógeno, CO, alcoholes, H₂O₂, hidrocarburos ligeros como metano, o mezclas de los mismos.

Una vez disponible en la forma tratada térmicamente, el catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en
10 la presente invención, está listo para usarse en la deshidrogenación oxidativa del etano para producir el etileno.

Aplicación de los óxidos mixtos multimetálicos activados como catalizadores para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno.
15 La deshidrogenación oxidativa del etano para producir etileno implica contactar etano, o una mezcla de etano con otros hidrocarburos ligeros, con un agente oxidante y/o un agente inerte, usando como catalizador el sólido de óxido mixto multimetálico activado. La materia prima para la conversión del etano, o del
20 etano mezclado con otros hidrocarburos ligeros, a etileno; preferiblemente utiliza hidrocarburos ligeros limitados de C1 a C4, en el cual su contenido es menor de 15% en volumen con respecto al etano. La conversión del etano, o del etano mezclado con otros hidrocarburos ligeros, a etileno, utiliza un agente oxidante que
25 puede ser oxígeno, aire, CO₂, óxido nitroso, ozono o mezclas de los mismos, preferiblemente oxígeno y aire. El etano, o el etano mezclado con otros hidrocarburos ligeros, pueden incluir un agente inerte, que puede ser nitrógeno, argón, helio, criptón, neón, xenón o mezclas de los mismos, preferiblemente nitrógeno. Cuando la
30 deshidrogenación oxidativa del etano a etileno se realiza en fase

gas, ésta se lleva a cabo en presencia del vapor de agua. El contenido de agua puede variar desde 0.0001 a 80% molar, preferiblemente entre 20 y 60% molar. El catalizador de la presente invención exhibe una alta conversión de etano y una alta selectividad a etileno, mayor de 92%, a temperaturas de reacción moderadas $<500^{\circ}\text{C}$, y a presión atmosférica, sin formación de ácido acético y/u otros hidrocarburos oxigenados. La conversión del etano, o del etano mezclado con otros hidrocarburos ligeros, a etileno, se puede llevar a cabo en reactores multitubulares de lecho fijo o de lecho fluidificado a presión atmosférica (entre aproximadamente 0.77 y 1 atmósfera) o bajo presión como es convencional, a una temperatura de reacción desde aproximadamente 250 a 550°C , preferiblemente entre 300 y 480°C , y más preferiblemente dentro del intervalo de $350\text{-}450^{\circ}\text{C}$. El espacio-tiempo, correspondiendo a la relación de masa de catalizador a la velocidad de flujo molar de entrada del etano ($W/F^{\circ}_{\text{etano}}$) fue situado en el intervalo de 10 y $800\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h}(\text{mol})^{-1}$, preferiblemente dentro del intervalo de $20\text{-}600\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h}(\text{mol})^{-1}$, y más preferiblemente entre 30 y $350\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h}(\text{mol})^{-1}$. Los catalizadores de la presente invención proporcionan una alta conversión de etano, selectividad a etileno y producción de etileno. Por ejemplo, los catalizadores de $\text{MoV}_h\text{Sb}_i\text{A}_j\text{O}_x$ exhiben una conversión de etano mayor de 86% molar y una selectividad a etileno que puede ser mayor del 95% molar, a las temperaturas de reacción que oscilan de 250 a 550°C , y a la presión atmosférica; donde El espacio-tiempo, correspondiendo a la relación de masa de catalizador a la velocidad de flujo molar de entrada del etano ($W/F^{\circ}_{\text{etano}}$) fue situado en el intervalo de 10 y $800\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h}(\text{mol})^{-1}$. El uso del catalizador MoV_hSb_i activado puede proporcionar una selectividad a etileno mayor de 92%, una conversión de etano mayor de 86% con

las temperaturas de reacción oscilando desde 420 a 540°C, bajo una presión de operación comprendida entre 0.8 a 1 atmósfera y el $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ en el intervalo de 80-160 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h (mol)}^{-1}$.

Un catalizador MoV_hSb_i activado, preparado de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, donde el rendimiento de etileno es mayor de 70% a temperaturas de reacción que oscilan entre 420 y 540°C, y una presión de operación comprendida entre 0.8 a 1 atmósfera, y un $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ en el intervalo de 80-160 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h (mol)}^{-1}$.

El uso de los catalizadores $\text{MoV}_h\text{Sb}_i\text{A}_j$ activados puede proporcionar una selectividad a etileno mayor de 92%, una conversión de etano mayor de 84% y temperaturas de reacción oscilando desde 420 a 450°C, y una presión de operación comprendida entre 0.8 a 1 atmósfera, con un $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ de 160 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h (mol)}^{-1}$. Asimismo, tal catalizador puede proporcionar rendimiento de etileno mayor de 71%, a temperaturas de reacción que oscilan desde 420 a 450°C, y una presión de operación comprendida entre 0.8 a 1 atmósfera. El $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ fue de 160 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h (mol)}^{-1}$.

El uso del catalizador MoV_hSb_i activado proporciona una selectividad a etileno mayor de 93%, una conversión de etano mayor de 75% a temperaturas de reacción de 390 a 470°C, una presión de operación comprendida entre 0.8 a 1 atmósfera. El $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ se situó en el intervalo de 80-160 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h (mol)}^{-1}$. Asimismo, tal catalizador puede proporcionar un rendimiento de etileno mayor de 62%, a temperaturas de reacción que oscilan desde 390 a 470°C, una presión de operación comprendida entre 0.8 a 1 atmósfera. El $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ se situó en el intervalo de 80-160 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h (mol)}^{-1}$.

El uso del catalizador $\text{MoV}_h\text{Sb}_i\text{A}_j$ activado soportado sobre un óxido metálico, produce una selectividad a etileno mayor de 95% y una conversión mayor de 71% usando temperaturas de reacción

desde 430 a 460°C, una presión de operación comprendida entre 0.8 y 1 atmósfera. El $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ está en el intervalo de 170-320 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol})^{-1}$. Un catalizador $\text{MoV}_h\text{Sb}_i\text{A}_j$ soportado en un óxido metálico puede proporcionar un rendimiento de etileno mayor de 63%, a
5 temperaturas de reacción que oscilan desde 430 a 460°C, una presión de operación comprendida entre 0.8 y 1 atmósfera. El $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ estuvo en el intervalo de 170-320 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol})^{-1}$. Por lo tanto, los catalizadores de la presente invención proporcionan una conversión de etano mayor de 86% molar y una selectividad a
10 etileno que puede ser mayor de 95% molar, a temperaturas de reacción moderadas <500°C, y a presión atmosférica como se indica mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

15 Una vez que los aspectos básicos relacionados con la presente invención han sido descritos, se presentan una serie de ejemplos para ilustrar las modalidades específicas; sin embargo, la invención no se debe considerar como limitada a los mismos. La temperatura ambiente se define en la presente, como la
20 temperatura oscilando entre 10 y 40°C. Los resultados de las pruebas catalíticas, asociados a los ejemplos presentados aquí, se obtuvieron a la presión atmosférica, que aquí se define como la presión que oscila entre 0.77 y 1 atmósfera.

Los ejemplos 1 a 14 están relacionados con el catalizador
25 preparado por el llamado método hidrotérmico.

Ejemplo 1. 11.7 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 2.7 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 85 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara
30 una solución con 4.0 gramos de sulfato de vanadilo en 17 gramos

de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego, la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. Posteriormente la autoclave se enfría a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se denomina catalizador 1, con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 2. 10.7 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 3.3 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 78 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 3.6 gramos de sulfato de vanadilo en 15 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego, la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la

autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. Posteriormente la autoclave se enfría a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se
5 seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se denomina catalizador 2, con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de de cuarzo lecho fijo, usando como alimentación, una mezcla
10 gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 3. 12.3 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 2.4 gramos de cloruro de antimonio se disuelven en 90 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 4.1 gramos de sulfato de vanadilo en 17 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se
20 adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego, la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la
25 autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. Posteriormente la autoclave se enfría a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se
30 seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se

denomina catalizador 3, con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 4. 9.0 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 2.1 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 79 gramos de agua destilada a 80°C y luego, esta solución se acidifica con 4.0 ml de H_2SO_4 1M (pH = 2.0). Paralelamente, se prepara otra solución con 3.0 gramos de sulfato de vanadilo en 13 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. Posteriormente la autoclave se enfría a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se denomina catalizador 4, con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por el etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84.

Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

5 **Ejemplo 5.** 18.1 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 4.1 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 132 gramos de agua destilada a 80°C y, y luego esta solución se acidifica con 8.5 ml de H₂SO₄ 1M (pH 2.0). Paralelamente, se prepara otra solución con 6.0 gramos de sulfato de vanadilo en 25
10 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5
15 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 1 día. Posteriormente la autoclave se enfría a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua
20 destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en el flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se denomina catalizador 5, con la relación atómica Mo_{1.0}V_{0.36}Sb_{0.15}. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de
25 cuarzo de lecho fijo, usando como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 6. 8.9 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 2.7 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 141 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 3.0 gramos de sulfato de vanadilo en 13
 5 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5
 10 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. Posteriormente la autoclave se enfría a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua
 15 destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se denomina catalizador 6, con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por
 20 etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 7. 17.1 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 5.3 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 125 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 5.7 gramos de sulfato de vanadilo en 24
 30 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda

solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 2 días. Posteriormente la autoclave se enfría a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se denomina catalizador 7, con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 8. 10.8 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 3.3 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 79 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 3.6 gramos de sulfato de vanadilo en 15 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la

autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 1 día. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se
 5 seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se denomina catalizador 8 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}$. Los espectros de difracción de rayos X del catalizador, (A) seco a 100°C y (B) tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, se
 10 muestran en la figura 1. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del catalizador, seco a 100°C, se presentan en la figura 11; se observa claramente un buen ordenamiento de los cristalitos, que se ubican formando cavidades con porosidad adecuada para mejorar el tráfico molecular. En una etapa adicional,
 15 éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de
 20 temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 9. 17.5 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 5.4 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 127 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se
 25 prepara una solución con 5.8 gramos de sulfato de vanadilo en 25 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante y luego 0.2 gramos de carbonato de potasio ácido se incorporan en la nueva solución.
 30 Luego la mezcla resultante se transfiere después a una autoclave

de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido resultante de este ejemplo se denomina catalizador 9 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}\text{K}_{0.02}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 10. 18.1 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 5.5 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 132 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 6.0 gramos de sulfato de vanadilo en 25 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y,

después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Por separado, 0.01 gramos de carbonato de potasio ácido se disuelven en 3.1 gramos de agua a temperatura ambiente para producir una solución, la cual se agrega a 7.8 g del sólido obtenido previamente. La suspensión resultante de la etapa anterior se filtra y el sólido obtenido se lava con agua destilada, se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Esta muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 10 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}\text{K}_{0.002}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 11. 18.1 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 5.5 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 132 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 6.0 gramos de sulfato de vanadilo en 13 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. La autoclave se enfría posteriormente a

temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno.

5 Por separado, 0.02 gramos de sulfato de cobre (II) se disuelven en 3.1 gramos de agua a temperatura ambiente para producir una solución la cual se agrega a 7.8 gramos del sólido obtenido previamente. La suspensión resultante de la etapa anterior se filtra y el sólido obtenido se lava con agua destilada, se seca a 100°C y
10 después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Esta muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 11 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}\text{Cu}_{0.003}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo hecho, usando, como alimentación, una
15 mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

20 **Ejemplo 12.** 18.1 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 5.5 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 132 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 6.0 gramos de sulfato de vanadilo en 13
25 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5
30 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la

autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Por separado, 0.02 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 3.1 gramos de agua a temperatura ambiente para producir una solución, la cual se agrega a 7.8 g del sólido obtenido previamente. La suspensión resultante de la etapa anterior se filtra y el sólido obtenido se lava con agua destilada, se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Esta muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 12 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.003}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 13. 18.1 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 5.5 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 132 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 6.0 gramos de sulfato de vanadilo en 13 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5

minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Por separado, 0.03 gramos de meta-tungstato de amonio se disuelven en 3.1 gramos de agua a temperatura ambiente para producir una solución, la cual se agrega a 7.8 g del sólido obtenido previamente. La suspensión resultante de la etapa anterior se filtra y el sólido obtenido se lava con agua destilada, se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Esta muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 13 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}\text{W}_{0.002}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Ejemplo 14. 18.1 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 5.5 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 132 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una solución con 6.0 gramos de sulfato de vanadilo en 13 gramos de agua destilada a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. Luego la mezcla resultante se transfiere a una autoclave de acero inoxidable

recubierta con teflón. Se hace burbujear nitrógeno durante 5 minutos en la mezcla para eliminar el aire contenido dentro de la autoclave. Entonces, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 4 días. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente. El contenido de la autoclave se filtra y, después, la fracción sólida se recupera y se lava con agua destilada. Posteriormente, el sólido se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Por separado, 0.03 gramos de sulfato de estaño (II) se disuelven en 3.1 gramos de agua a temperatura ambiente para producir una solución, la cual se agrega a 7.8 g del sólido obtenido previamente. La suspensión resultante de la etapa anterior se filtra y el sólido obtenido se lava con agua destilada, se seca a 100°C y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. Esta muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 14 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.36}\text{Sb}_{0.15}\text{Sn}_{0.003}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa integrada por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 1.

Como se puede observar en los espectros de DRX de la figura 17, los catalizadores de los ejemplos 10-14 poseen las fases cristalinas M1, M2 y MoO_3 .

Los ejemplos 15 a 22 corresponden a la preparación de los catalizadores por medio del método llamado de tratamiento térmico.

Ejemplo 15. 3.6 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 0.9 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 63 gramos de agua destilada a 80°C manteniendo agitación continua durante aproximadamente 1 hora. La solución anterior se acidifica adicionando 2.3 ml de HNO₃ 1M (pH= 2.2), seguido por la incorporación de 0.6 gramos de metavanadato de amonio. La mezcla resultante se agita durante varios minutos (solución A). Paralelamente, 0.5 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 18 gramos de agua destilada a 80°C (solución B). Posteriormente, la solución B se adiciona lentamente a la solución A a temperatura ambiente manteniendo agitación continua. El agua de la nueva solución se elimina por evaporación aplicando vacío a 50°C en un rotavapor. El sólido resultante se seca a 100°C, después se trata térmicamente a 280°C en flujo de nitrógeno y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra sólida producida en este ejemplo se denomina catalizador 15 con la relación atómica Mo_{1.0}V_{0.25}Sb_{0.16}Nb_{0.06}. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 2.

Ejemplo 16. 2.5 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 0.6 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 43 gramos de agua destilada a 80°C manteniendo agitación continua durante aproximadamente 1 hora. La solución anterior se acidifica adicionando 1.6 ml de HNO₃ 1M (pH= 2.4) seguido por la incorporación de 0.4 gramos de metavanadato de amonio. La

mezcla resultante se agita durante varios minutos (solución A). Paralelamente, 0.4 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 12 gramos de agua destilada a 80°C (solución B). Posteriormente, la solución B se agrega lentamente a la solución A a temperatura ambiente manteniendo agitación continua. El agua de la nueva solución se elimina por evaporación aplicando vacío a 50°C en un rotavapor. El sólido resultante se seca a 100°C, después se trata térmicamente a 280°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra sólida producida en este ejemplo se denomina catalizador 16 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}_{0.06}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 2.

Ejemplo 17. 3.4 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 0.8 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 60 gramos de agua destilada a 80°C manteniendo agitación continua durante aproximadamente 1 hora. La solución anterior se acidifica adicionando 1.3 ml de H_2SO_4 1M (pH= 2.5) seguido por la incorporación de 0.6 gramos de metavanadato de amonio y 4.7 ml de HNO_3 1M (pH= 2.4). La mezcla resultante se agita durante varios minutos (solución A). Paralelamente, 0.5 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 17 gramos de agua destilada a 80°C (solución B). Posteriormente, la solución B se adiciona lentamente a la solución A a temperatura ambiente manteniendo agitación continua. El agua de la nueva solución se elimina por evaporación aplicando vacío a 50°C en un rotavapor. El sólido resultante se

seca a 100°C, después se trata térmicamente a 280°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra sólida producida en este ejemplo se denomina catalizador 17 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.27}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}_{0.06}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 2.

Ejemplo 18. 4.0 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 0.9806 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 70 gramos de agua destilada a 80°C manteniendo agitación continua durante aproximadamente 1 hora. Esta solución se acidifica adicionando 1.2 ml de H_2SO_4 1M (pH= 2.5) seguido por la incorporación de 0.6452 gramos de metavanadato de amonio y 1.2 ml de HCl 1M (pH= 2.5). La mezcla resultante se agita durante varios minutos (solución A). Paralelamente, 0.4211 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 20 gramos de agua destilada a 80°C. La solución anterior se enfría a temperatura ambiente y después 0.7 ml de NH_4OH 1M (pH= 2.0) se agregan (solución B). Posteriormente, la solución B se adiciona lentamente a la solución A a temperatura ambiente manteniendo agitación continua. El agua de la nueva solución se elimina por evaporación aplicando vacío a 50°C en un rotavapor. El sólido resultante se seca a 100°C, después se trata térmicamente a 280°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra sólida producida en este ejemplo se

denomina catalizador 18 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}_{0.06}$. El patrón de difracción de rayos X del catalizador tratado térmicamente a 280°C en atmósfera de aire y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, se muestra en la figura 2. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/83. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 2.

Ejemplo 19. 8.0 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 2.62 gramos de bromuro de antimonio se disuelven en 140 gramos de agua destilada a 80°C manteniendo agitación continua durante aproximadamente 1 hora. Esta solución se acidifica adicionando 1.3 ml de H_2SO_4 1M (pH= 2.5) seguido por la incorporación de 1.27 gramos de metavanadato de amonio y 4.7 ml de HNO_3 1M (pH= 2.5). La mezcla resultante se agita durante varios minutos (solución A). Paralelamente, 0.86 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 40 gramos de agua destilada a 80°C (solución B). Posteriormente, la solución B se agrega lentamente a la solución A a temperatura ambiente manteniendo agitación continua. El agua de la nueva solución se elimina por evaporación aplicando vacío a 50°C en un rotavapor. El sólido resultante se seca a 100°C, y después se trata térmicamente a 280°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra sólida producida en este ejemplo se denomina catalizador 19 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}_{0.06}$. El patrón de difracción de rayos X del

catalizador tratado térmicamente a 280°C en atmósfera de aire y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, se muestra en la figura 3. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 2.

Ejemplo 20. 7.985 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 1.642 gramos de cloruro de antimonio se disuelven en 140 gramos de agua destilada a 72°C manteniendo agitación continua durante aproximadamente 1 hora. Posteriormente, 1.295 gramos de metavanadato de amonio se adicionan a la solución anterior seguida por una acidificación con 15.5 ml de HCl 1M (pH= 1.5). La mezcla resultante se agita durante varios minutos (solución A). Paralelamente, 1.204 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 40 gramos de agua destilada a 80°C. Esta solución se enfría a temperatura ambiente y después se adicionan 2.5 ml de NH₄OH 1M (pH= 2.0) (solución B). La solución B se adiciona lentamente a la solución A a temperatura ambiente manteniendo agitación continua. El agua de la nueva solución se elimina por evaporación aplicando vacío a 60°C en un rotavapor. El sólido resultante se seca a 100°C, después se trata térmicamente a 280°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra sólida producida en este ejemplo se denomina catalizador 20 con la relación atómica Mo_{1.0}V_{0.25}Sb_{0.16}Nb_{0.06}. El patrón de difracción de rayos X del catalizador tratado térmicamente a 280°C en atmósfera de aire y

después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno se muestra en la figura 4. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 2.

Ejemplo 21. 7.985 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado y 1.642 gramos de cloruro de antimonio se disuelven en 140 gramos de agua destilada a 70°C manteniendo agitación continua durante aproximadamente 1 hora. Posteriormente, se adicionan 1.295 gramos de metavanadato de amonio a la solución anterior seguida por una acidificación con 8.5 ml de HCl 1M (pH= 1.8). La mezcla resultante se agita durante varios minutos (solución A). Paralelamente, 1.204 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 40 gramos de agua destilada a 80°C (solución B, pH= 1.7). Posteriormente, la solución B se agrega lentamente a la solución A a temperatura ambiente manteniendo agitación continua. El agua de la nueva solución se elimina por evaporación aplicando vacío a 60°C en un rotavapor. El sólido resultante se seca a 100°C, después se trata térmicamente a 300°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra sólida producida en este ejemplo se denomina catalizador 21 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}_{0.06}$. El patrón de difracción de rayos X del catalizador tratado térmicamente a 300°C en atmósfera de aire y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno se muestra en la figura 5. En una etapa adicional, éste se prueba

catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 2.

Ejemplo 22. 7.0 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado se disuelven en 40 gramos de agua destilada a temperatura ambiente aplicando agitación continua y después se adicionan 0.99 gramos de trióxido de antimonio y 0.80 gramos de una solución de peróxido de hidrógeno al 50% en peso. La mezcla resultante se mantiene en agitación a 80°C durante 1 hora hasta la disolución completa del trióxido de antimonio para producir la solución A. Paralelamente, 1.4 gramos de metavanadato de amonio se disuelven en 40 gramos de agua destilada a 80°C (solución B). También paralelamente, 1.28 gramos de oxalato de niobio se disuelven en 20 gramos de agua destilada a 80°C produciendo la solución C. Esta última solución C se adiciona a la solución producida después de mezclar la solución A y la solución B para producir una nueva solución. Después, 0.136 gramos de hidrazina monohidratada se agregan a esta nueva solución a 80°C con agitación durante 20 minutos. 2.55 ml de 10% en peso de H₂SO₄ (pH= 4.7) se incorporan a la mezcla de la etapa anterior. El agua de la mezcla final se evapora por calentamiento a 200°C. El sólido restante finalmente se trata térmicamente a 625°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. El sólido tratado térmicamente se denomina catalizador 22 con la relación atómica Mo_{1.0}V_{0.30}Sb_{0.17}Nb_{0.07}. El patrón de difracción de rayos X del catalizador tratado térmicamente a 625°C en flujo de nitrógeno, se muestra en la figura

6. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 2.

Los ejemplos descritos de aquí en adelante corresponden a la preparación del catalizador por el método llamado hidrotérmico involucrando la incorporación de aminas en la síntesis.

Ejemplo 23. 6.9 gramos de ácido molíbdico, 2.27 gramos de clorhidrato de metilamina ($\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$) junto con 1.58 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 85 gramos de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una segunda solución que contiene 2.29 gramos de sulfato de vanadilo en 17 gramos de agua a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación. La mezcla resultante se agita adicionalmente durante 30 minutos y, posteriormente, se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. La mezcla se hace burbujear con nitrógeno durante 5 minutos para desplazar el aire contenido dentro de la autoclave. Luego, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 1 día. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente, y su contenido se filtra. La fracción sólida se recupera y después se lava con agua destilada. El sólido se seca posteriormente a 100°C, después se trata térmicamente a 250°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 23 con la relación atómica

$\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.38}\text{Sb}_{0.16}$. Los patrones de difracción de rayos X del catalizador, (A) seco a 100°C, (B) tratado térmicamente en atmósfera de aire a 200°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno y (C) tratado térmicamente en atmósfera de
 5 aire a 250°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, se muestran en la figura 7. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido, representativas del catalizador, (Columna A) seco a 100°C y (Columna B) tratado térmicamente en atmósfera de aire a 250°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo
 10 de nitrógeno, se muestran en la figura 12. En la figura 14, columna A, además de las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del catalizador, se muestra el análisis químico elemental, de las zonas seleccionadas, mediante Espectroscopia Electrónica Dispersiva, EED (parte inferior), del catalizador tratado
 15 térmicamente en atmósfera de aire a 250°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, representativas del catalizador, se muestran en la figura 15, (A) Cristal de la fase M1, y su patrón correspondiente de
 20 nanodifracción de electrones (NDE), (B) Cristal de la fase M1, y su patrón correspondiente de NDE (lado derecho), y (C) Cristal de la fase MoO_3 , y su patrón correspondiente NDE (lado derecho). En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla
 25 gaseosa integrada por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 3.

30 **Ejemplo 24.** 6.9 gramos de ácido molíbdico, 2.73 gramos de

clorhidrato de dimetilamina ($\text{CH}_3\text{NHCH}_3\text{HCl}$) junto con 1.58 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 85 gramos de agua destilada a 80°C . Paralelamente, se prepara una segunda solución que contiene 2.29 gramos de sulfato de vanadilo en 17 gramos de agua a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente bajo agitación. La mezcla resultante se agita adicionalmente durante 30 minutos y, posteriormente, se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. La mezcla se hace burbujear con nitrógeno durante 5 minutos para desplazar el aire contenido dentro de la autoclave. Luego, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 1 día. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente, y se filtra su contenido. La fracción sólida se recupera y después se lava con agua destilada. El sólido se seca posteriormente a 100°C , después se trata térmicamente a 200°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 24 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.38}\text{Sb}_{0.16}$. Los patrones de difracción de rayos X del catalizador, (A) seco a 100°C , (B) tratado térmicamente en atmósfera de aire a 200°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, se muestran en la figura 8. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 3.

Ejemplo 25. 6.9 gramos de ácido molíbdico, 2.73 gramos de

clorhidrato de la etilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHHCl}$) y 1.58 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 85 gramos de agua destilada a 80°C . Paralelamente, se prepara una segunda solución que contiene 2.29 gramos de sulfato de vanadilo en 17 gramos de agua a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación. La mezcla resultante se agita adicionalmente durante 30 minutos y, posteriormente, se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. La mezcla se hace burbujear con nitrógeno durante 5 minutos para desplazar el aire contenido dentro de la autoclave. Luego, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 1 día. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente, y se filtra su contenido. La fracción sólida se recupera y después se lava con agua destilada. El sólido se seca posteriormente a 100°C , después se trata térmicamente a 250°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 25 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.38}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}$. Los patrones de difracción de rayos X del catalizador, (A) seco a 100°C , (B) tratado térmicamente en atmósfera de aire a 200°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, (C) tratado térmicamente en atmósfera de aire a 250°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno y (D) tratado térmicamente en atmósfera de aire a 280°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, se muestran en la figura 9. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las

correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 3.

Ejemplo 26. 6.9 gramos de ácido molíbdico, 2.73 gramos de clorhidrato de etilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHHCl}$) junto con 1.58 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 85 gramos de agua destilada a 80°C . Paralelamente, se prepara una segunda solución que contiene 2.29 gramos de sulfato de vanadilo en 17 gramos de agua a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación. La mezcla resultante se agita adicionalmente durante 30 minutos y, posteriormente, se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. La mezcla se hace burbujear con nitrógeno durante 5 minutos para desplazar el aire contenido dentro de la autoclave. Luego, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 1 día. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente, y se filtra su contenido. La fracción sólida se recupera y después se lava con agua destilada. El sólido se seca posteriormente a 100°C , después se trata térmicamente a 200°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 26 con la relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.38}\text{Sb}_{0.16}$. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 3.

Ejemplo 27. 6.9 gramos de ácido molíbdico, 3.18 gramos de clorhidrato de trimetilamina $[(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}]$ junto con 1.58 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 85 ml de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una segunda solución que
5 contiene 2.29 gramos de sulfato de vanadilo en 17 gramos de agua a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente manteniendo agitación. La mezcla resultante se agita adicionalmente durante 30 minutos y, posteriormente, se transfiere a una autoclave de acero
10 inoxidable recubierta con teflón. La mezcla se hace burbujear con nitrógeno durante 5 minutos para desplazar el aire contenido dentro de la autoclave. Luego, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 1 día. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente, y se filtra su contenido. La fracción sólida
15 se recupera y después se lava con agua destilada. El sólido se seca posteriormente a 100°C, después se trata térmicamente a 200°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 27 con la relación atómica
20 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.38}\text{Sb}_{0.16}$. Los patrones de difracción de rayos X del catalizador, (A) seco a 100°C, (B) tratado térmicamente en atmósfera de aire a 200°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, (C) tratado térmicamente en atmósfera de
25 aire a 250°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, se muestran en la figura 10. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las
30 correspondientes condiciones de operación, en términos de

temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 3.

Ejemplo 28. 6.9 gramos de ácido molíbdico, 3.18 gramos de clorhidrato de trimetilamina $[(CH_3)_3NHCl]$ junto con 1.58 gramos de sulfato de antimonio se disuelven en 85 ml de agua destilada a 80°C. Paralelamente, se prepara una segunda solución que contiene 2.29 gramos de sulfato de vanadilo en 17 gramos de agua a temperatura ambiente. La segunda solución se adiciona lentamente a la primera a temperatura ambiente bajo agitación. La mezcla resultante se agita adicionalmente durante 30 minutos y, posteriormente, se transfiere a una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón. La mezcla se hace burbujear con nitrógeno durante 5 minutos para desplazar el aire contenido dentro de la autoclave. Luego, la autoclave se mantiene, sin agitación, a 175°C durante 1 día. La autoclave se enfría posteriormente a temperatura ambiente, y se filtra su contenido. La fracción sólida se recupera y después se lava con agua destilada. El sólido se seca posteriormente a 100°C, después se trata térmicamente a 250°C en atmósfera de aire y finalmente se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra tratada térmicamente se denomina catalizador 28 con la relación atómica $Mo_{1.0}V_{0.38}Sb_{0.16}$. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido, representativas del catalizador, (Columna A) seco a 100°C y (Columna B) tratado térmicamente en atmósfera de aire a 250°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, se muestran en la figura 13. En la figura 14, columna B, además de las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del catalizador, se muestra el análisis químico elemental, de las zonas seleccionadas, por la técnica de Espectroscopia Electrónica Dispersiva (parte inferior), del catalizador tratado térmicamente en

atmósfera de aire a 250°C y después tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 3.

El siguiente ejemplo corresponde a la preparación de los catalizadores soportados mediante el método llamado de tratamiento térmico.

Ejemplo 29. 8.0 gramos de hepta-molibdato de amonio tetrahidratado, 1.2189 gramos de metavanadato de amonio y 1.734 gramos de óxido de antimonio (Sb_2O_3) se disuelven en 32 gramos de agua a 100°C, la mezcla se mantuvo en agitación durante 2 horas, después, la solución se enfrió a 50°C. Posteriormente, se adicionan 7.96 gramos de silica-gel, con un tamaño de poro de 60 Å y una área superficial de 500 m²/g, agitando durante 30 minutos. Finalmente, se agregaron 8 gramos de H_2O_2 diluida (5% en peso) y agita durante 1 hora (solución A). Paralelamente, se prepara una solución con 1.88 gramos de oxalato de niobio en 5 gramos de agua a 60°C manteniendo agitación; luego la solución se enfrió a temperatura ambiente. Esta última solución se agrega lentamente a la solución A a temperatura ambiente manteniendo agitación constante. El agua de la nueva solución se elimina por evaporación. El sólido resultante se seca a 100°C, y después se trata térmicamente a 600°C durante 2 horas en flujo de nitrógeno. La muestra sólida producida en este ejemplo está compuesta por 40% en peso de SiO_2 y 60% en peso de la fase activa con la

relación atómica $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.23}\text{Sb}_{0.26}\text{Nb}_{0.09}$, la muestra se denomina catalizador 29. En la figura 16, además de las imágenes de la Microscopía Electrónica de Barrido del catalizador, se muestra el análisis químico elemental, mediante Espectroscopia Electrónica Dispersiva (lado derecho), de las zonas seleccionadas del catalizador tratado térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno. En una etapa adicional, éste se prueba catalíticamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo, usando, como alimentación, una mezcla gaseosa compuesta por etano/oxígeno/nitrógeno con una relación molar nominal de 9/7/84. Los resultados de la prueba de actividad catalítica con las correspondientes condiciones de operación, en términos de temperatura y espacio-tiempo se exhiben en la tabla 3.

Las tablas 1 a 3 muestran los resultados del comportamiento catalítico de los óxidos mixtos multimetálicos, los cuales fueron preparados por varias metodologías y con composiciones químicas variadas. Solamente, se incluyeron los parámetros más importantes.

Tabla 1. Comportamiento catalítico, con las condiciones de operación correspondientes, de la DHO-E sobre los catalizadores de $\text{MoV}_h\text{Sb}_i\text{A}_j$, preparados por el método llamado hidrotérmico.

Ejemplo	Temperatura, °C	$\text{W/F}_{\text{etano}}^{\circ}$ $\frac{\text{g}_{\text{cat}}}{\text{h}} (\text{mol})^{-1}$	Conversión de etano, %	Selectividad a etileno, % molar	Producción de etileno, % molar
Ejemplo 1	540	80	70	70	49
	440	80	60	91	55
Ejemplo 2	470	80	73	88	64
	425	160	72	87	63
	440	160	82	83	68
Ejemplo 3	450	80	55	90	50
	490	80	78	81	63
Ejemplo 4	430	160	72	87	63

Ejemplo	Temperatura, °C	W/F _{etano} ^o g _{cat} h (mol) ⁻¹	Conversión de etano, %	Selectividad a etileno, % molar	Producción de etileno, % molar
	450	160	81	83	67
Ejemplo 5	430	160	78	86	67
Ejemplo 6	430	160	81	86	70
Ejemplo 7	420	80	52	92	48
	440	80	63	90	57
	430	160	78	86	67
	450	160	86	81	70
Ejemplo 8	430	160	77	87	67
	450	160	86	83	71
Ejemplo 9	430	160	64	91	59
	450	160	78	87	68
Ejemplo 10	430	160	65	92	60
	450	160	76	89	68
Ejemplo 11	430	160	55	92	51
	450	160	66	89	59
Ejemplo 12	430	160	80	88	70
Ejemplo 13	430	160	74	90	67
	450	160	84	85	71
Ejemplo 14	420	160	69	91	63

Tabla 2. Comportamiento catalítico, con las condiciones de operación correspondientes, de la DHO-E sobre los catalizadores de MoV_hSb_iA_j, preparados por el método llamado de tratamiento térmico.

Ejemplo	Temperatura, °C	W/F _{etano} ^o g _{cat} h (mol) ⁻¹	Conversión de etano, %	Selectividad a etileno, % molar	Producción de etileno, % molar
Ejemplo 15	440	160	37	93	34
Ejemplo 16	450	160	45	90	41
	470	160	57	87	50
Ejemplo 17	440	160	47	92	43
Ejemplo 18	440	70	29	95	28
Ejemplo 19	440	70	23	93	21
Ejemplo 20	440	70	30	93	28
Ejemplo 21	440	70	33	91	30

Ejemplo	Temperatura, °C	$W/F_{\text{cat}}^{\text{etano}}$ $h \text{ (mol)}^{-1}$	Conversión de etano, %	Selectividad a etileno, % molar	Producción de etileno, % molar
	440	140	50	89	45
Ejemplo 22	440	70	23	90	21
	480	70	50	83	42

Tabla 3. Comportamiento catalítico, con las condiciones de operación correspondientes, de la DHO-E sobre los catalizadores de $\text{MoV}_h\text{Sb}_i\text{A}_j$, preparados por el método llamado hidrotérmico con la incorporación de las aminas en la síntesis.

Ejemplo	Temperatura, °C	$W/F_{\text{cat}}^{\text{etano}}$ $h \text{ (mol)}^{-1}$	Conversión de etano, %	Selectividad a etileno, % molar	Producción de etileno, % molar
Ejemplo 23	390	80	43	92	40
	400	80	55	89	49
	430	80	67	85	57
	450	80	75	82	62
Ejemplo 24	450	80	61	88	54
	470	80	71	85	60
Ejemplo 25	400	80	43	93	40
	430	80	53	91	48
	450	80	60	88	53
Ejemplo 26	400	160	37	86	32
	430	160	51	84	43
	450	160	66	79	52
Ejemplo 27	400	80	26	78	20
	430	80	37	77	29
	450	80	51	74	38
Ejemplo 28	400	80	49	92	45
	430	80	60	89	53
	450	80	72	85	61
Ejemplo 29	440	320	55	92	51
	460	320	71	88	63
	430	177	32	95	31
	450	177	47	92	43

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno, caracterizado porque comprende el contactar una materia prima, conteniendo etano, y un agente oxidante bajo condiciones de reacción de deshidrogenación oxidativa con un catalizador sólido de óxido mixto multimetálico libre de telurio teniendo la fórmula



donde A representa Nb, W, Ga, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o mezclas de los mismos, h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, $0 \leq j \leq 2.0$, la relación i/h está entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por, y de acuerdo, con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico, dicho catalizador tiene una fase cristalina ortorrómbica M1, y una o más fases cristalinas adicionales, dicho catalizador sólido de óxido mixto multimetálico se prepara ya sea por:

(A) un proceso que comprende formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio, y un compuesto director de estructura seleccionado del grupo que consiste de aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetra-metilamonio e hidrazina, y someter dicha mezcla, libre de telurio, a condiciones hidrotérmicas para formar un sólido, lavar y secar dicho sólido, y activar térmicamente dicho sólido seco para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1; o

(B) un proceso que comprende formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio, y tratar térmicamente dicha mezcla, libre de telurio, para

formar un sólido de MoVSb, dopar dicho sólido de MoVSb con un catión metálico representado por A, y activar térmicamente el sólido de MoVSb dopado con el catión metálico A, para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase
5 cristalina M1.

2. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho catalizador sólido de óxido mixto multimetálico se prepara con un proceso que comprende formar una mezcla, libre de telurio, de los
10 precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio, y un compuesto director de estructura seleccionado del grupo que consiste de aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetra-metilamonio e hidrazina, y someter dicha mezcla, libre de telurio, a tratamiento hidrotérmico para
15 formar un sólido, lavar y secar dicho sólido, y activar dicho sólido secado para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1.

3. El proceso de la reivindicación 2, donde el compuesto
20 director de estructura se selecciona del grupo que consiste de metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, o mezclas de las mismas.

4. El proceso de la reivindicación 3, donde dicho
25 tratamiento hidrotérmico es a una temperatura de entre 100-200°C durante 6-150 horas, y los sólidos resultantes se lavan y se secan a 80°C-120, antes de la activación.

30 5. El proceso de la reivindicación 4, donde dicho tratamiento hidrotérmico es a una temperatura de entre 150-180°C

durante 12-48 horas.

6. El proceso de la reivindicación 3, donde los sólidos secos son activados mediante un primer tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 350°C en atmósfera oxidante y/o reductora y/o inerte durante 1 a 5 horas; y posteriormente un segundo tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C en atmósfera oxidante o inerte durante 1 a 5 horas.

10

7. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho catalizador sólido de óxido mixto multimetálico se prepara mediante un proceso que comprende formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio y tratar térmicamente dicha mezcla, libre de telurio, para formar un sólido MoVSb, dopar dicho sólido de MoVSb con un catión metálico seleccionado del grupo de Nb, Cu, W, Bi, Sn, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, Zr, elementos de tierras raras, metal alcalino o metal alcalinotérreo, como sales, óxidos, hidróxidos, o alcóxidos y activar térmicamente el sólido de MoVSb dopado con el catión metálico para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1.

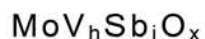
8. El proceso de la reivindicación 7, donde el catión metálico dopante es Nb, W, Sn, Cu o K.

9. El proceso de la reivindicación 7, donde dicho sólido de MoVSb se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 600°C antes de dopar dicho sólido de MoVSb y después se activa dicho sólido de MoVSb

dopado con el catión metálico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C en atmósfera oxidante o inerte durante aproximadamente 1 a 5 horas.

5 10. El proceso de la reivindicación 1, donde dichas condiciones de reacción de la deshidrogenación oxidativa comprenden una temperatura de reacción de aproximadamente 250 a 550°C.

10 11. El proceso de la reivindicación 1, donde el óxido mixto multimetálico tiene la fórmula



donde h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, la relación i/h está entre 0.3 y 10.0, y x
 15 representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico, dicho catalizador tiene una fase cristalina M1, y una o más fases cristalinas adicionales, dicho óxido mixto multimetálico se prepara por un proceso que comprende, formar una mezcla, libre
 20 de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio, y un compuesto director de estructura seleccionado del grupo que consiste de aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetra-metilamonio e hidrazina, y someter dicha mezcla, libre de telurio, a condiciones hidrotérmicas
 25 para formar un sólido, lavar y secar dicho sólido, y activar térmicamente dicho sólido seco para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1.

12. El proceso de la reivindicación 11, donde el compuesto
 30 director de estructura se selecciona del grupo que consiste de metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, o mezclas de

las mismas.

13. El proceso de la reivindicación 12, donde dicho tratamiento hidrotérmico se realiza a una temperatura de entre 100-200°C durante 6-150 horas y los sólidos resultantes se lavan y
5 secan a 80°C-120, antes de la activación.

14. El proceso de la reivindicación 13, donde dicho tratamiento hidrotérmico es a una temperatura de entre 150-180°C durante 12-48 horas.

10

15. El proceso de la reivindicación 13, donde dichos sólidos secos se activan mediante un primer tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 350°C en atmósfera oxidante y/o reductora y/o
15 inerte durante 1 a 5 horas; y un segundo tratamiento térmico a temperaturas oscilando desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 700°C en atmósfera oxidante o inerte durante 1 a 5 horas.

20

16. El proceso de la reivindicación 1, donde el óxido mixto multimetálico tiene la fórmula



donde A representa Nb, W, Ga, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr,
25 Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o mezclas de los mismos, h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, $0.0001 \leq j \leq 2.0$, la relación i/h está entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el
30 óxido mixto multimetálico, dicho catalizador tiene una fase cristalina M1, y una o más fases cristalinas adicionales, y se

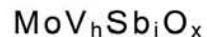
prepara por un proceso que comprende, formar una mezcla, libre de telurio, de los precursores metálicos de molibdeno, vanadio y antimonio, y tratar térmicamente dicha mezcla, libre de telurio, para formar un sólido de MoVSb, dopar dicho sólido de MoVSb con un
 5 catión metálico dopante representado por dicho A, y activar térmicamente el sólido de MoVSb dopado con el catión metálico A para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1.

10 17. El proceso de la reivindicación 16, donde dicho catión metálico dopante es Nb, W, Sn, Cu o K.

18. El proceso de la reivindicación 16, donde dicho sólido de MoVSb se calienta una temperatura en el intervalo de
 15 aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C antes de dopar dicho sólido de MoVSb y después se activa dicho sólido de MoVSb dopado con el catión metálico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C en atmósfera oxidante o inerte durante aproximadamente 1 a 5 horas.

20

19. Un método para la formación de un óxido mixto multimetálico que tiene la fórmula



25 donde h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, la relación i/h está entre 0.3 y 10.0, y x representa un número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el óxido mixto multimetálico, que comprende, formar una solución acuosa, libre de
 30 telurio, de los precursores metálicos que consisten de molibdeno, vanadio y antimonio, y un compuesto director de estructura

seleccionado del grupo que consiste de aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, amoníaco, tetra-metilamonio e hidrazina, y someter dicha mezcla, libre de telurio, a condiciones hidrotérmicas para formar un sólido, lavar y secar dicho sólido, y
 5 activar térmicamente dicho sólido seco para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1.

20. El proceso de la reivindicación 19, donde el compuesto director de estructura se selecciona del grupo que consiste de
 10 metilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina, o mezclas de las mismas.

21. El proceso de la reivindicación 19, donde dicho tratamiento hidrotérmico se realiza a una temperatura de entre 100-
 15 200°C durante 6-150 horas y los sólidos resultantes se lavan y secan a 80°C-120, antes de la activación.

22. El proceso de la reivindicación 21, donde dicho
 20 tratamiento hidrotérmico es a una temperatura de entre 150-180°C durante 12-48 horas.

23. Un proceso para la formación de un óxido mixto multimetálico que tiene la fórmula



donde A representa Nb, W, Ga, Bi, Sn, Cu, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, Zr, metales de tierras raras o metales alcalinos de tierras raras o mezclas de los mismos, h e i, respectivamente están comprendidos en el intervalo de 0.001 y 4.0, $0.0001 \leq j \leq 2.0$, la relación i/h está
 30 entre 0.3 y 10.0, y x representa el número determinado por y de acuerdo con la valencia de los otros elementos presentes en el

óxido mixto multimetálico, dicho catalizador tiene una fase cristalina M1, y una o más fases cristalinas adicionales, dicho proceso comprende las etapas,

(a) formar una mezcla, libre de telurio, de los cationes metálicos, dichos cationes metálicos consisten de cationes de molibdeno, vanadio y antimonio,

(b) tratar térmicamente dicha mezcla, libre de telurio, para formar un sólido de MoVSb,

(c) calcinar de dicho sólido de MoVSb libre de telurio;

(d) dopar dicho sólido de MoVSb con un catión metálico dopante representado por A, y

(e) calcinar el sólido de MoVSb dopado con el catión metálico A para formar un catalizador que tiene una o más fases cristalinas además de la fase cristalina M1,

cada una de dichas etapas de (a) hasta (e) son sin adición de oxígeno y sin adición H_2O_2 .

24. El proceso de la reivindicación 23, donde dicho catión metálico dopante es Nb, W, Sn, Cu o K.

25. El proceso de la reivindicación 24, donde dicho sólido de MoVSb se calienta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C antes de dopar dicho sólido de MoVSb y después activar dicho sólido de MoVSb dopado con el catión metálico a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700°C en atmósfera inerte durante aproximadamente 1 a 5 horas.

26. Un catalizador de óxido mixto multimetálico formado por el proceso de la reivindicación 11.

27. Un catalizador de óxido mixto multimetálico formado por el proceso de la reivindicación 16.

28. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho catalizador tiene las fases cristalinas M2 y/o MoO_3 además de dicha fase cristalina M1.

29. El proceso de la reivindicación 28, donde dicho catalizador tiene las fases cristalinas M2 y MoO_3 además de dicha fase cristalina M1.

30. El proceso de la reivindicación 1, donde la reacción de deshidrogenación oxidativa se realiza a una temperatura en el intervalo de 250 a 550°C, y a presión atmosférica con un espacio-tiempo, correspondiendo a la relación de masa de catalizador a la velocidad de flujo molar de entrada del etano ($W/F^{\circ}_{\text{etano}}$) en el intervalo de 10 y 800 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h (mol)}^{-1}$ para alcanzar una conversión de etano mayor de 86% molar y una selectividad a etileno mayor de 95% molar, sin la formación de ácido acético y/u otros hidrocarburos oxigenados.

31. El proceso de la reivindicación 1, donde la reacción de deshidrogenación oxidativa se realiza a una temperatura de reacción en el intervalo de 250 a 550°C, bajo una presión de operación de entre 0.8 a 1 atmósfera y un $W/F^{\circ}_{\text{etano}}$ de entre 10 y 800 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h (mol)}^{-1}$ con un catalizador de $\text{MoV}_h\text{Sb}_i\text{A}_j$ activado soportado sobre un soporte de óxido de metal, para alcanzar una selectividad a etileno mayor de 95% y una conversión de etano mayor de 71%.

FIGURA 1

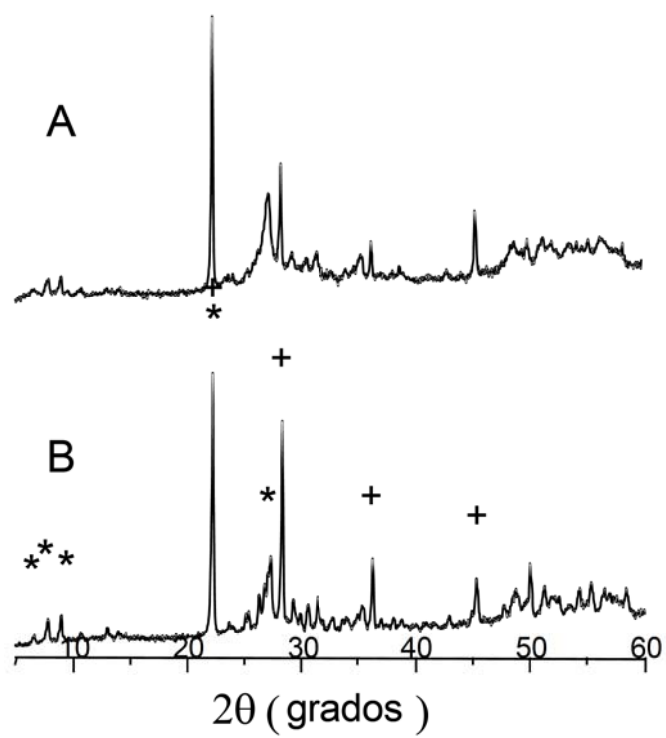


FIGURA 2

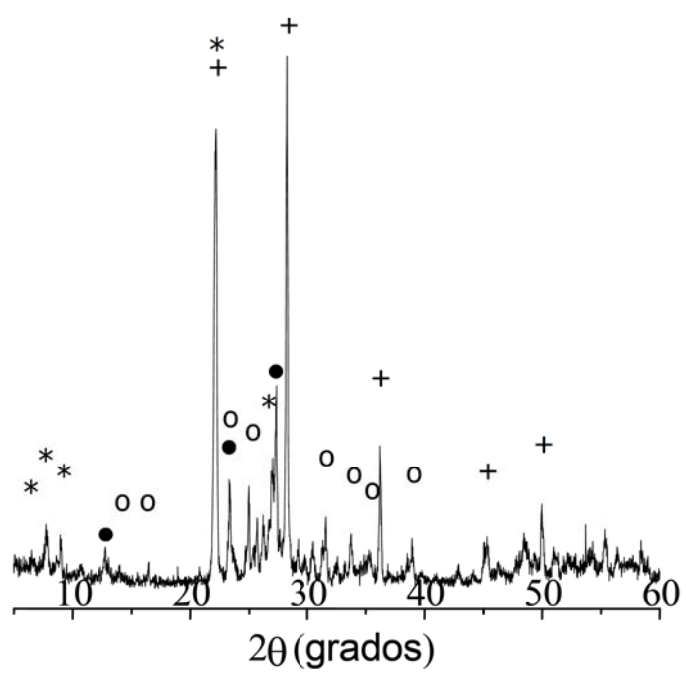


FIGURA 3

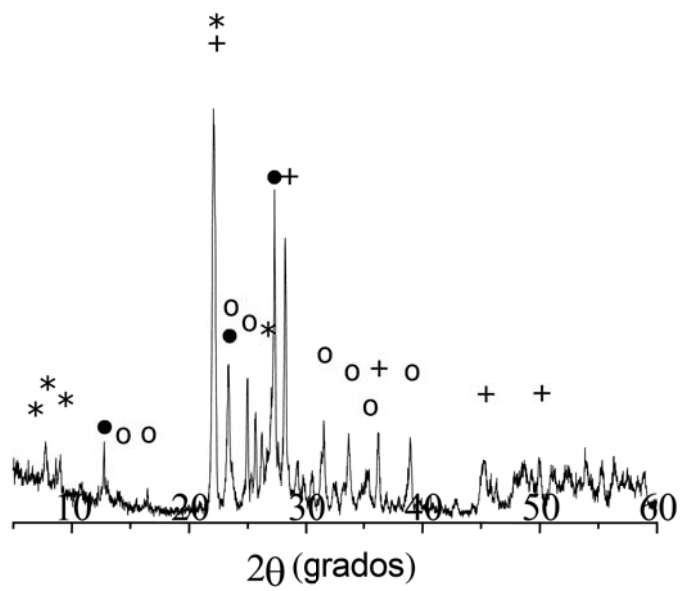


FIGURA 4

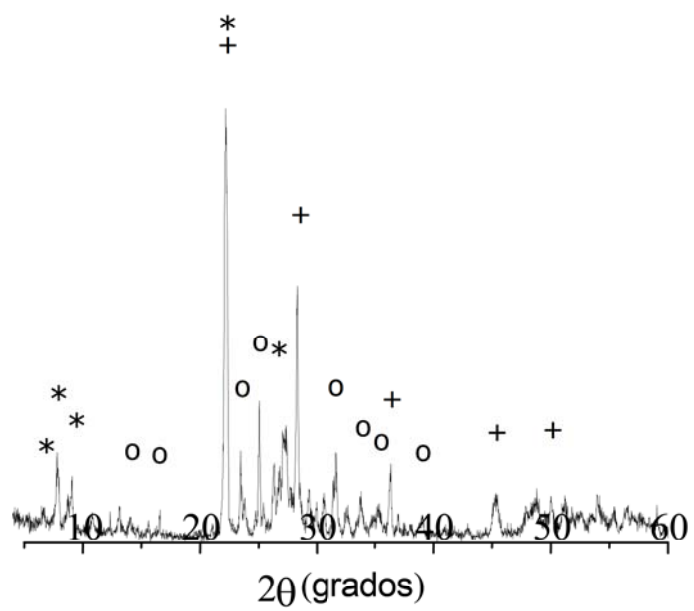


FIGURA 5

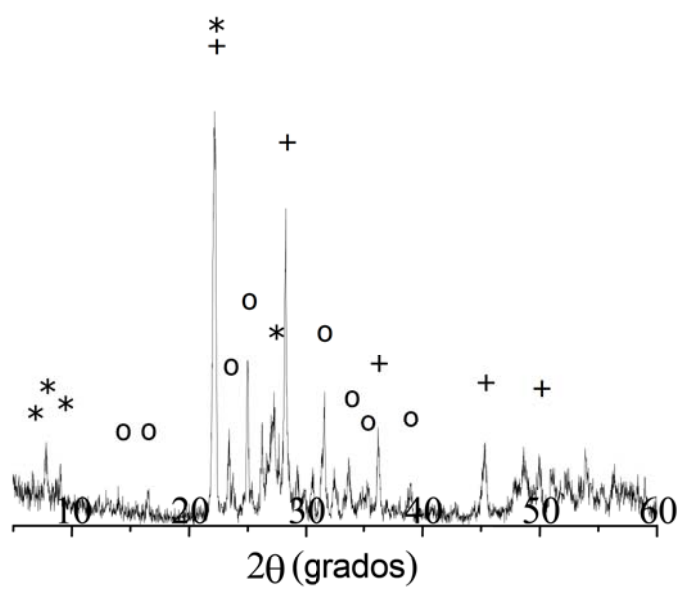


FIGURA 6

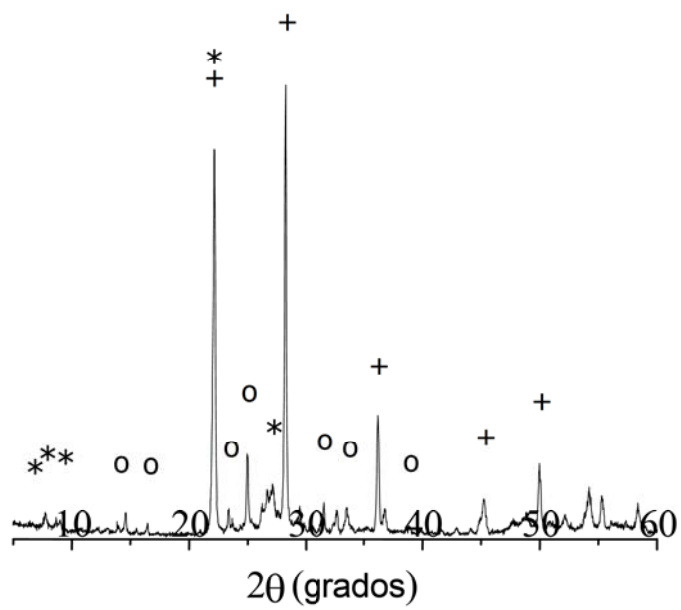


FIGURA 7

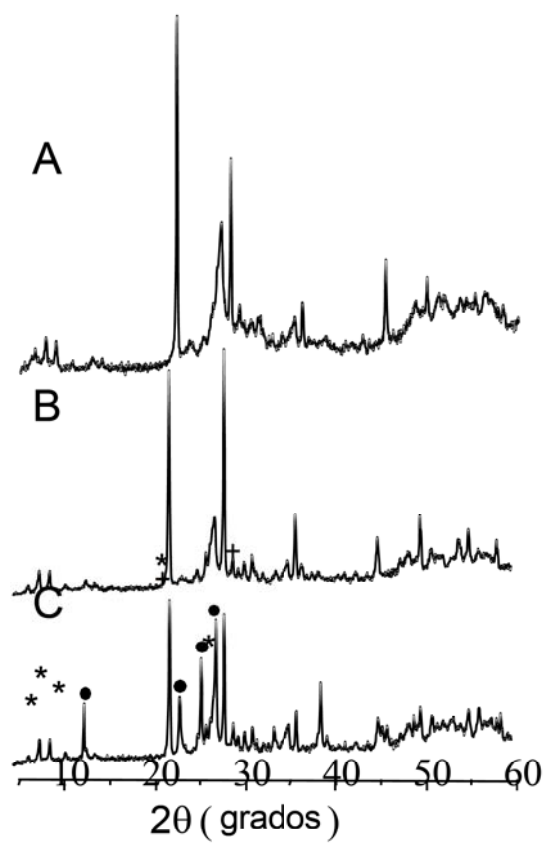


FIGURA 8

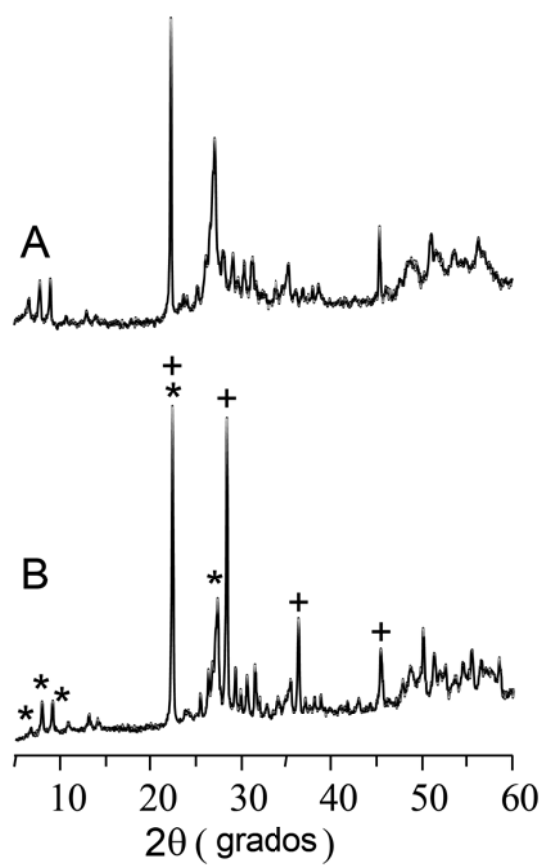


FIGURA 9

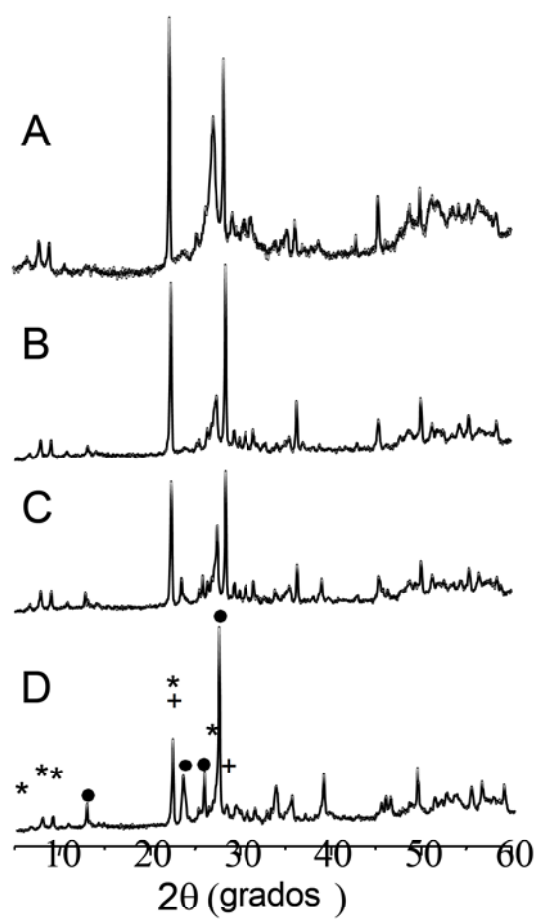


FIGURA 10

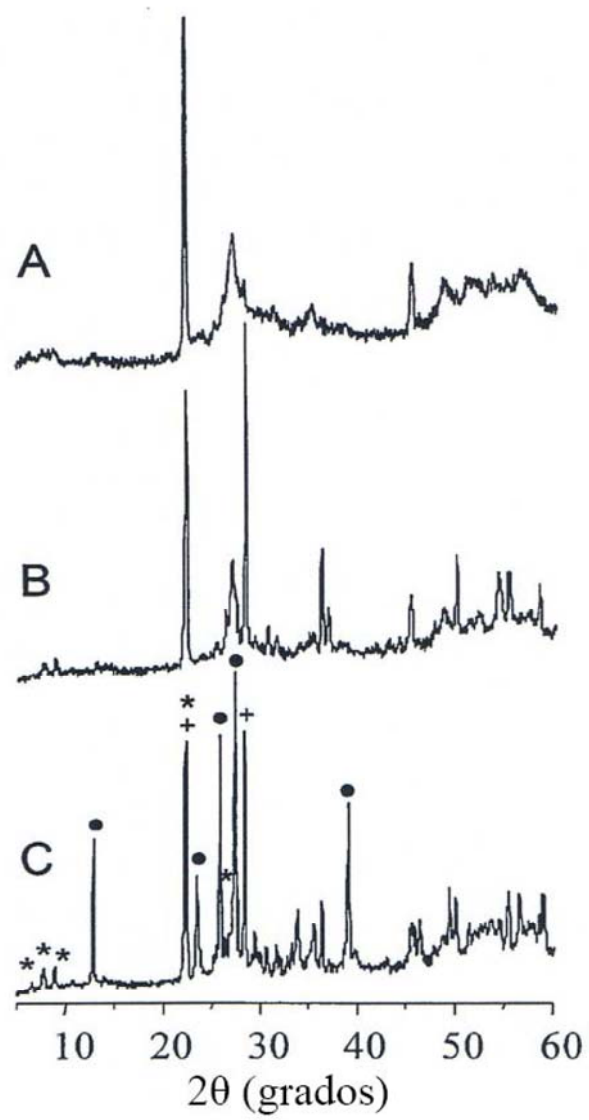


FIGURA 11

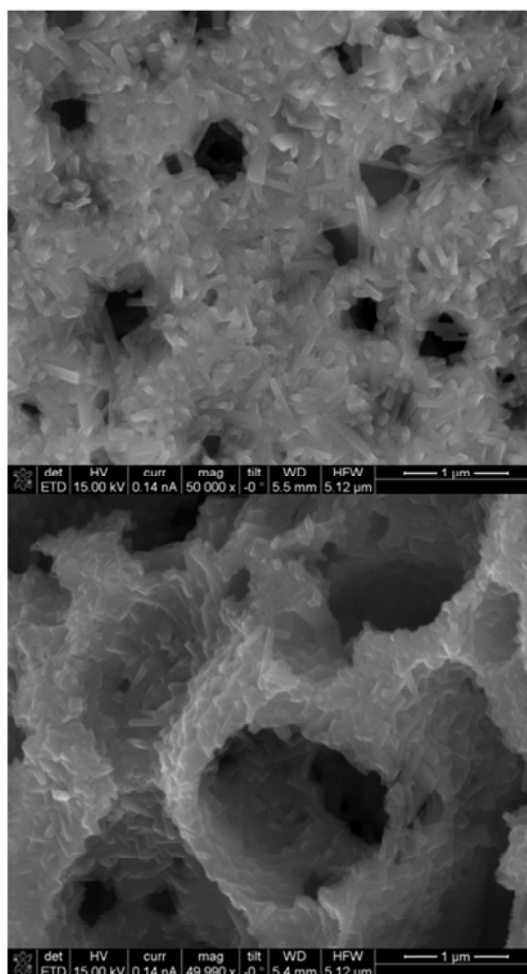


FIGURA 12

Column A

Column B

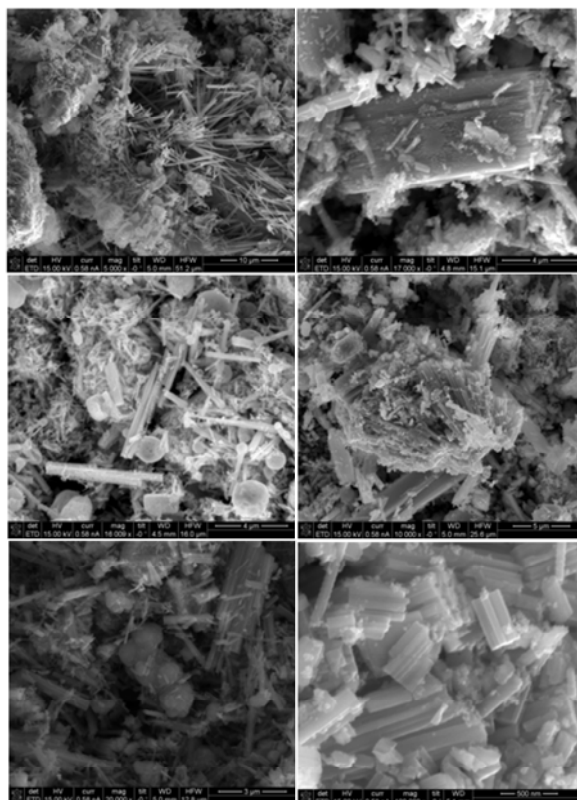


FIGURA 13

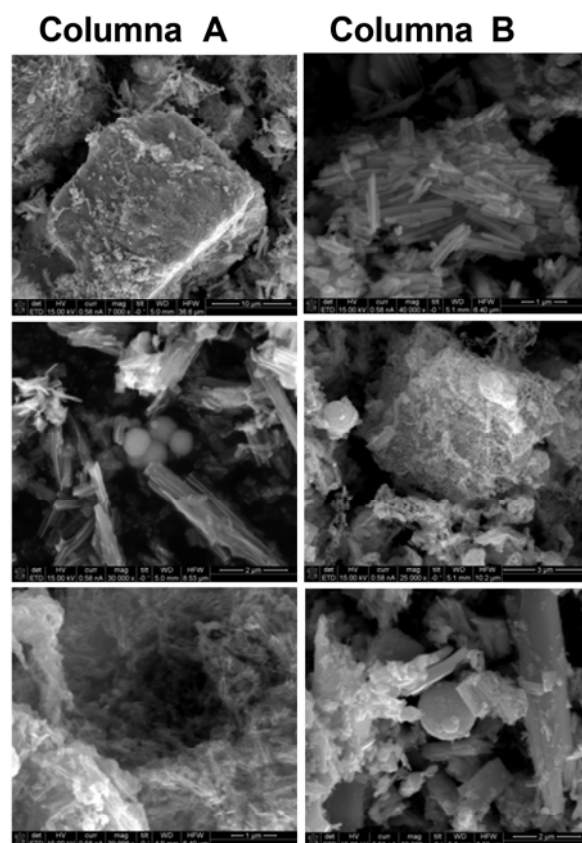


FIGURA 14

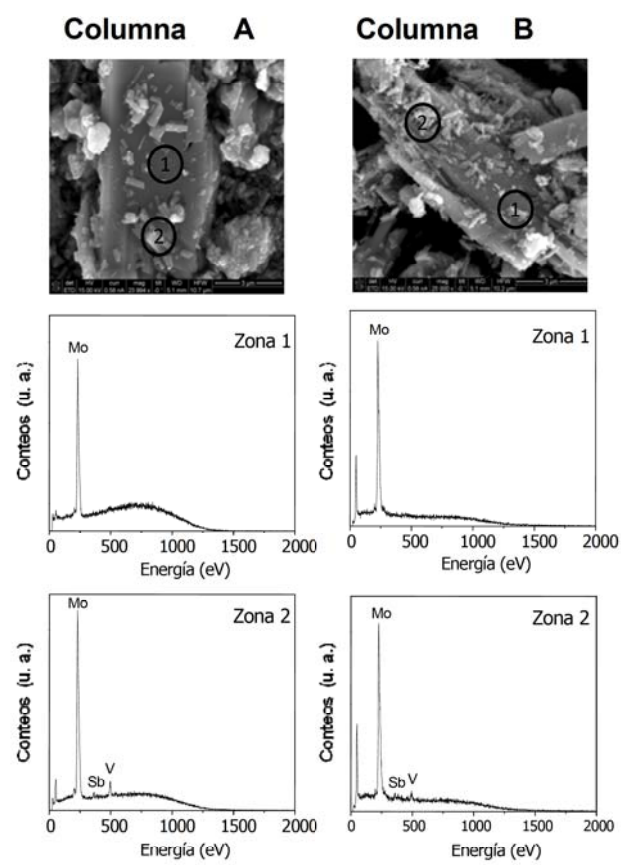


FIGURA 15

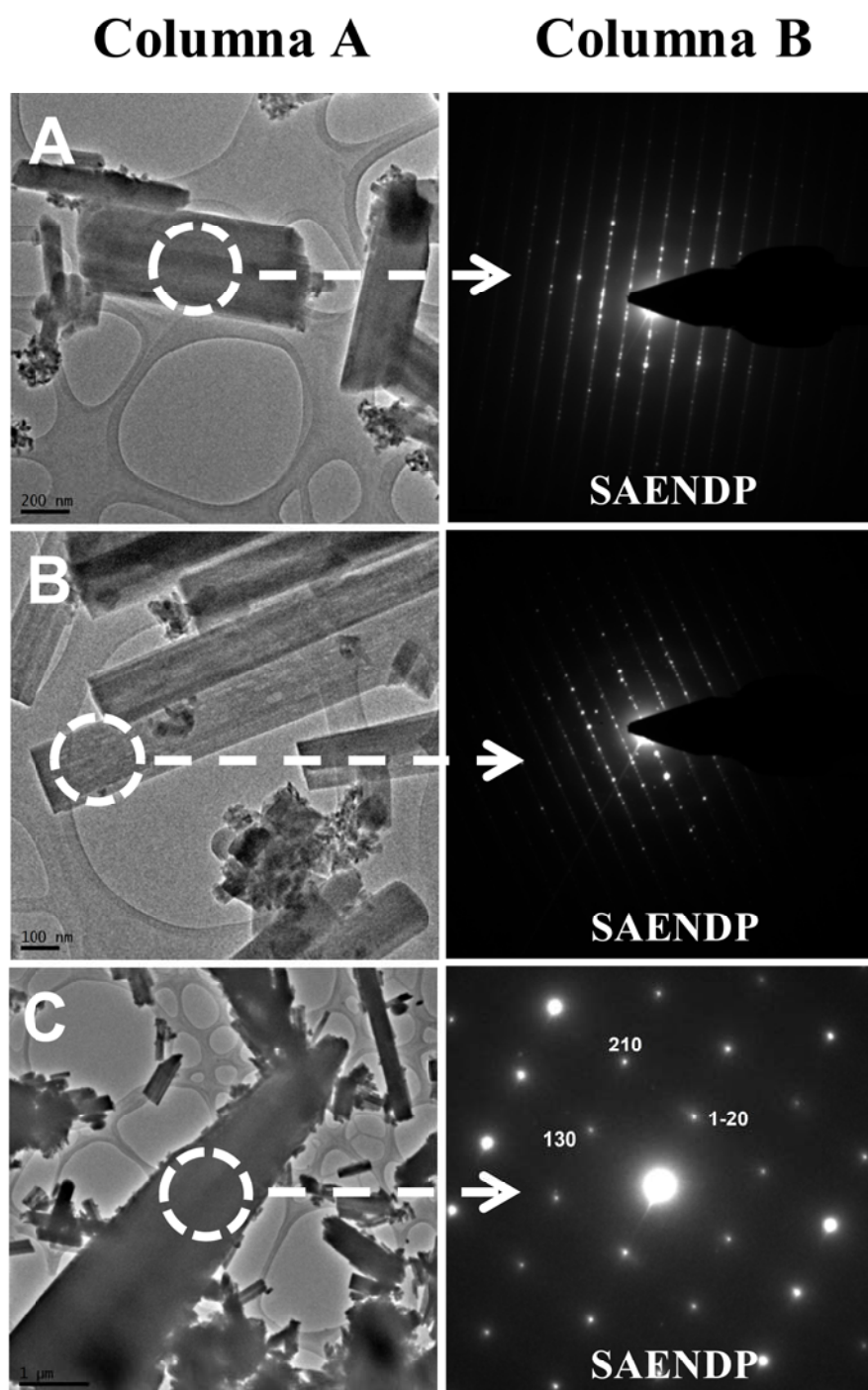


FIGURA 16

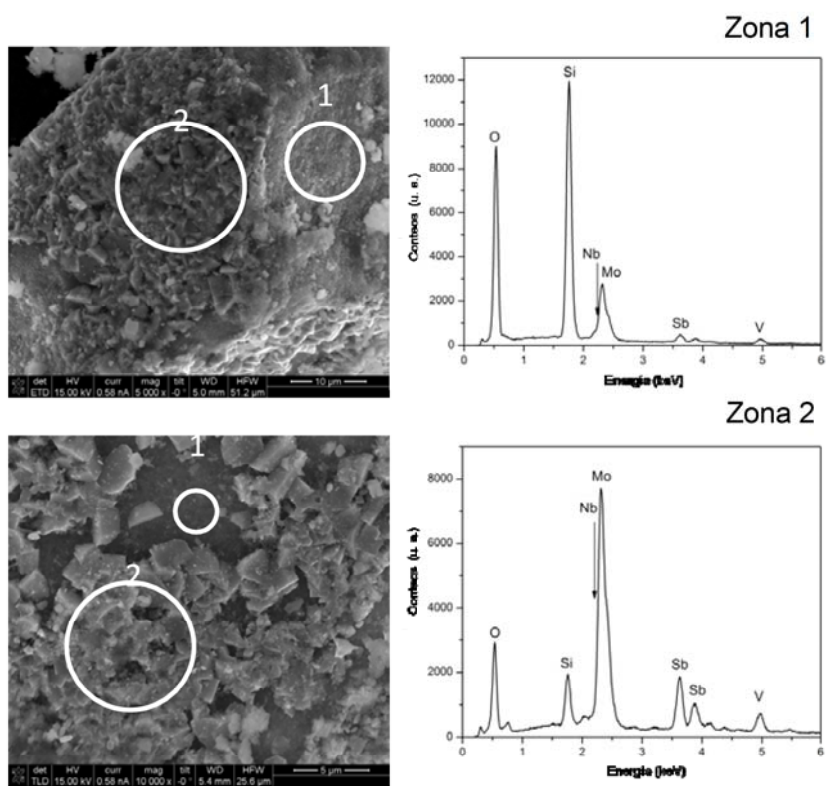


FIGURA 17

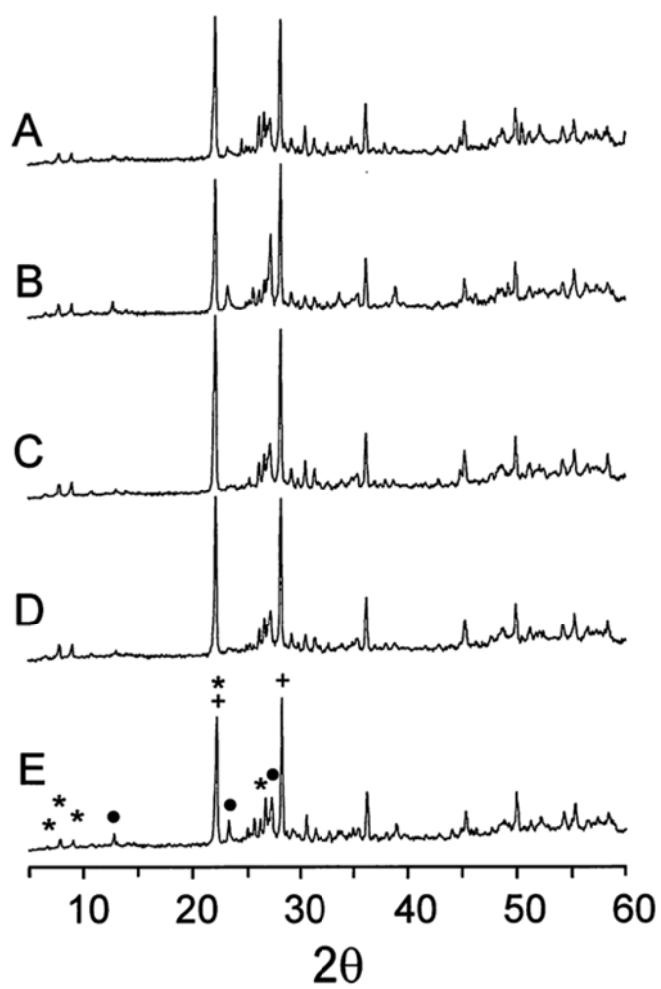


FIGURA 18

