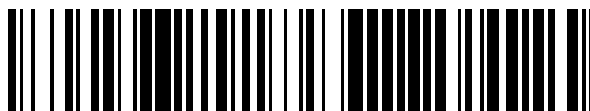


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 697**

51 Int. Cl.:

C07C 51/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2005 E 05787797 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013 EP 1771405**

54 Título: **Procedimiento para la conversión selectiva de alcanos en ácidos carboxílicos insaturados**

30 Prioridad:

30.06.2004 US 881815

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

24.01.2014

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(SABIC) (100.0%)
P.O. BOX 5101
RIYADH 11422, SA**

72 Inventor/es:

HAZIN, PAULETTE N.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 439 697 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la conversión selectiva de alcanos en ácidos carboxílicos insaturados

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 Esta invención se refiere a un método para la preparación de un ácido carboxílico insaturado a partir de un alcano, usando un catalizador de óxido metálico mixto. En particular, esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido acrílico a partir de propano, mediante una reacción de oxidación en fase de vapor de una sola etapa con un catalizador mixto de molibdovanadato que contiene telurio y antimonio.

Descripción de la técnica anterior

- 10 La producción comercial de un ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, se hace mediante la reacción catalítica de una olefina, tal como propileno o isobutileno con oxígeno, para formar un alquenalaldehído, tal como acroleína o metacroleína, que reacciona posteriormente de manera catalítica con oxígeno. Los alcanos, tales como propano, tienen ventajas de coste y de disponibilidad sobre las olefinas. Además, un procedimiento de una etapa tendría ventajas sobre el procedimiento comercial presente.

- 15 Hay ejemplos de preparación de ácido acrílico y otros ácidos carboxílicos insaturados a partir de propano y otros alcanos, en una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor de una sola etapa. La patente de EE.UU. nº 5.380.933 describe un catalizador de óxidos de molibdeno, vanadio, telurio, y elementos seleccionados de niobio, tántalo, tungsteno, titanio, aluminio, circonio, cromo, manganeso, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, platino, antimonio, bismuto, boro, indio o cerio.

- 20 La patente de EE.UU. nº 5.994.580 describe un procedimiento para la preparación de ácido acrílico a partir de propano y oxígeno, usando un catalizador que contiene molibdeno, vanadio, antimonio y al menos uno de niobio, tántalo, estaño, tungsteno, titanio, níquel, hierro, cromo o cobalto.

- 25 La solicitud de patente publicada japonesa H10-57813 describe un catalizador de óxido metálico de molibdeno, vanadio, telurio y/o antimonio, y un elemento seleccionado de niobio, tántalo, tungsteno, titanio, aluminio, circonio, cromo, manganeso, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, platino, bismuto, boro, indio, fósforo, elementos de tierras raras, metales alcalinos, metales alcalinotérreos.

- 30 La solicitud de patente publicada japonesa H10-45664 describe un catalizador de óxidos de molibdeno, vanadio, antimonio, y un elemento seleccionado de niobio, tántalo, tungsteno, titanio, circonio, cromo, hierro, manganeso, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, platino, boro, indio, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y elementos de tierras raras.

- 35 La patente de EE.UU. nº 6.746.983 describe un catalizador para preparar ácidos carboxílicos insaturados por oxidación en fase de vapor de un alcano o mezcla de un alcano y un alqueno. El catalizador es un óxido metálico mixto de molibdeno, vanadio, uno de telurio, antimonio o niobio, uno de escandio, itrio, lantano, renio, iridio, cobre, plata, oro, cinc, galio, silicio, germanio, arsénico, plomo, azufre, selenio, estaño, bismuto, flúor, cloro, bromo o yodo. No se describe un catalizador de molibdovanadato que contenga telurio, antimonio y niobio.

- 40 El documento de patente US 6166241A se refiere a un método para la preparación simultánea de acrilonitrilo y ácido acrílico, mediante la reacción de propano con amoníaco y oxígeno en una oxidación catalítica en fase gaseosa, en presencia de un catalizador de óxido metálico que contiene vanadio y al menos un miembro seleccionado de telurio, antimonio y molibdeno, y ajustando la razón molar entre propano y amoníaco de 2 a 10, y la razón molar entre oxígeno y amoníaco de 2 a 10.

- 45 Se han usado catalizadores con composiciones similares para procedimientos distintos a los de la preparación de ácido acrílico y otros ácidos carboxílicos insaturados, a partir de propano y otros alcanos, en una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor de una sola etapa.

- 50 La patente de EE.UU. nº 5.231.214 describe un procedimiento para la preparación de un nitrilo a partir de un alcano y amoníaco, en presencia de un catalizador que contiene molibdeno, vanadio, telurio, niobio y al menos uno de magnesio, calcio, estroncio, bario, aluminio, galio, talio, indio, titanio, circonio, hafnio, tántalo, cromo, manganeso, tungsteno, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, cinc, estaño, plomo, arsénico, antimonio, bismuto, lantano o cerio. Un ejemplo (ejemplo 12) describió un catalizador de composición $\text{MoV}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_n$.

- 55 La patente de EE.UU. nº 5.281.745 describe un procedimiento para la preparación de un nitrilo a partir de un alcano y amoníaco, en presencia de un catalizador que contiene molibdeno, vanadio, telurio y al menos uno de niobio, tántalo, tungsteno, titanio, aluminio, circonio, cromo, manganeso, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio,

- 60

platino, antimonio, bismuto, boro o cerio, y con un patrón de difracción de rayos X particular. Un ejemplo (ejemplo 4) y un ejemplo comparativo (ejemplo comparativo 4) describieron un catalizador de composición $\text{MoV}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_n$.

La patente de EE.UU. n° 6.063.728 describe un catalizador de amoxidación de molibdeno, vanadio, niobio, al menos uno de telurio y antimonio y opcionalmente al menos uno de tántalo, tungsteno, cromo, titanio, circonio, bismuto, estaño, hafnio, manganeso, renio, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, platino, plata, cinc, boro, aluminio, galio, indio, germanio, plomo y fósforo, y de un patrón de difracción de rayos X particular.

El telurio puede convertirse en volátil a la temperatura usada para la oxidación de propano a ácido acrílico (350-425°C). Las prestaciones del catalizador pueden verse afectadas por la pérdida de telurio. Además, el telurio es un riesgo para el medioambiente, que debe estar contenido o controlado con medios que se añaden a los costes totales del procedimiento.

Sumario de la invención

Esta invención es un procedimiento para la preparación de un ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, a partir de un alcano, tal como propano o isobutano, con un catalizador de óxido metálico mixto. El catalizador tiene una composición de $\text{MoV}_a\text{Nb}_b\text{Te}_c\text{Sb}_d\text{M}_e\text{O}_x$, en la que el elemento M opcional es uno o más elementos de plata, silicio, azufre, circonio, titanio, aluminio, cobre, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, galio, fósforo, hierro, renio, cobalto, cromo, manganeso, arsénico, indio, talio, bismuto, germanio, estaño, cerio o lantano; a es de 0,05 a 0,99, preferiblemente de 0,1 a 0,5, lo más preferiblemente 0,3; b es de 0,01 a 0,99, preferiblemente de 0,05 a 0,2, lo más preferiblemente de 0,05 a 0,12; c es de 0,01 a 0,15, preferiblemente de 0,01 a 0,12, lo más preferiblemente de 0,01 a 0,10; d es de 0,01 a 0,2, preferiblemente de 0,01 a 0,15, lo más preferiblemente de 0,03 a 0,1; e es de 0 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,25, lo más preferiblemente de 0,02 a 0,1; y x está determinado por los requisitos de valencia de los otros componentes de la composición del catalizador.

Descripción de las realizaciones de la invención

Esta invención es generalmente un catalizador de óxido metálico mixto y, más específicamente, un catalizador de molibdovanadato. El catalizador de la presente invención es una mezcla de óxidos de molibdeno, vanadio, niobio, telurio y antimonio. Además, puede contener óxidos de otros metales, tales como plata, silicio, azufre, circonio, titanio, aluminio, cobre, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, galio, fósforo, hierro, renio, cobalto, cromo, manganeso, arsénico, indio, talio, bismuto, germanio, estaño, cerio o lantano. El catalizador de la presente invención contiene una cantidad reducida de telurio. Puede usarse una cantidad menor de telurio en el catalizador si está presente el antimonio.

El catalizador de la presente invención tiene la composición descrita en la fórmula siguiente:



en la que el elemento M opcional puede ser uno o más seleccionados de plata, silicio, azufre, circonio, titanio, aluminio, cobre, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, galio, fósforo, hierro, renio, cobalto, cromo, manganeso, arsénico, indio, talio, bismuto, germanio, estaño, cerio o lantano; a es de 0,05 a 0,99, preferiblemente de 0,1 a 0,5, lo más preferiblemente 0,3; b es de 0,01 a 0,99, preferiblemente de 0,05 a 0,2, lo más preferiblemente de 0,05 a 0,12; c es de 0,01 a 0,15, preferiblemente de 0,01 a 0,12, lo más preferiblemente de 0,01 a 0,10; d es de 0,01 a 0,2, preferiblemente de 0,01 a 0,15, lo más preferiblemente de 0,03 a 0,1; e es de 0 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,25, lo más preferiblemente de 0,02 a 0,1; y x está determinado por los requisitos de valencia de los otros componentes de la composición del catalizador.

Este catalizador puede usarse en un procedimiento de una etapa para la preparación de un ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, a partir de un alcano, tal como propano o isobutano. El alcano es preferiblemente uno con de tres a ocho átomos de carbono, y es lo más preferiblemente propano o isobutano. El procedimiento es preferiblemente una reacción en fase de vapor, en la que el catalizador se pone en contacto con un alcano y oxígeno. La razón molar entre alcano:oxígeno está preferiblemente en el intervalo desde 0,05:1 hasta 10:1. El tiempo de contacto para los agentes reaccionantes está preferiblemente en el intervalo desde 0,1 hasta 10 segundos, preferiblemente de 0,1 a 5 segundos. Puede añadirse vapor a los gases de la reacción. Si se usa vapor, la razón molar entre alcano:vapor está en el intervalo desde 0,05:1 hasta 10:1. Además, puede usarse como vehículo un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio. Si se usa un vehículo, la razón molar entre alcano:vehículo está preferiblemente en el intervalo desde 0,1:1 hasta 10:1.

La temperatura de reacción para el método de uso de la presente invención es de 320-450°C, preferiblemente de 350-400°C. La presión de reacción es de 0 a 517,1 kPa (0 a 75 psig), preferiblemente de 34,47 a 344,7 kPa (5 a 50 psig).

El método de uso de la presente invención producirá, además del ácido carboxílico insaturado, subproductos, que incluyen una olefina. Por ejemplo, cuando el alcano es propano, se formarán subproductos de monóxido de carbono,

dióxido de carbono, ácido acético y propileno. La olefina, tal como propileno, puede separarse de los otros subproductos y reciclarse en la corriente de alimentación. El catalizador y el procedimiento de la presente invención pueden convertir una olefina en un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, propileno en ácido acrílico. En la alternativa, la olefina puede separarse de los otros subproductos y convertirse en un ácido carboxílico insaturado en un procedimiento distinto, usando catalizadores conocidos para convertir una olefina en un ácido carboxílico insaturado, o usarse en otros procedimientos para preparar otros productos.

El catalizador de la presente invención puede usarse como un catalizador sin soporte o un catalizador con soporte. Si es con soporte, el soporte debe ser un sólido inerte que no reacciona químicamente con cualquiera de los componentes activos del catalizador, y es preferiblemente sílice, alúmina, pentóxido de niobio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, o sus mezclas. El catalizador puede fijarse al soporte por métodos conocidos en la técnica, que incluyen humedad incipiente, reacciones en suspensión y secado por pulverización. El catalizador no está limitado por la forma, tamaño o distribución de partículas y puede conformarse según sea apropiado para el recipiente de reacción en el procedimiento. Los ejemplos son polvo, gránulos, esferas, cilindros, en forma de silla de montar, etc.

Preferiblemente, el catalizador se prepara a partir de una disolución de compuestos hidrosolubles de cada uno de los metales componentes. Si los compuestos son insolubles en agua, puede formarse una mezcla espesa o suspensión, y dispersarse o mezclarse completamente. En la alternativa, puede usarse un disolvente distinto al agua, tal como un ácido o una base. Puede aplicarse calor para facilitar la disolución en el disolvente. Generalmente, se disuelve una mezcla de compuestos de los elementos, tales como sales de otros complejos, en la razón aproximada deseada de átomos gramo, para formar una disolución. El disolvente líquido se retira, y la composición de catalizador resultante se seca y luego se calcina.

Los compuestos precursores de molibdeno adecuados son sales de molibdeno, tales como paramolibdato de amonio, óxidos de molibdeno, ácidos molibídicos o cloruros de molibdeno. Los compuestos precursores de vanadio adecuados son sales de vanadio, tales como metavanadato de amonio, óxidos de vanadio, oxalatos de vanadio o sulfatos de vanadio.

Los compuestos precursores de niobio adecuados son oxalato de niobio, oxalato de niobio y amonio, óxido de niobio, óxido de niobio hidratado o ácido nióbico. El ácido oxálico y el ácido nióbico pueden disolverse en agua para obtener una disolución. Con respecto a la disolución obtenida, se prefiere que la razón molar entre ácido oxálico y niobio esté en el intervalo desde 1:1 hasta 12:1, preferiblemente desde 3:1 hasta 6:1. Puede usarse un ácido dicarboxílico distinto al ácido oxálico, tal como ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, o un ácido tricarboxílico, tal como ácido cítrico, con o sin ácido nióbico, para formar una disolución.

Los compuestos precursores de telurio adecuados son ácido telurico, dióxido de telurio y cloruro de telurio.

Los compuestos precursores de antimonio adecuados son óxido de antimonio, cloruro de antimonio, acetato de antimonio, tartrato de antimonio y sulfato de antimonio.

Los compuestos precursores de otros metales adecuados, tales como plata, silicio, azufre, circonio, titanio, aluminio, cobre, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, galio, hierro, renio, cobalto, cromo, manganeso, indio, talio, bismuto, germanio, estaño, cerio o lantano, son sales tales como oxalatos, tartratos, citratos, nitratos, haluros, carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, óxidos y similares, siendo preferidas las sales de nitrato y oxalato. Para fósforo y arsénico, los compuestos precursores apropiados incluirían hidrógenofosfato de amonio, fosfato de amonio, pentóxido de fósforo, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido arsénico y óxido de arsénico.

El disolvente líquido puede retirarse por filtración, evaporación o centrifugación. Si se usa calor durante la retirada del líquido, la temperatura estará preferiblemente en el intervalo de 40 a 100°C. El secado de la composición de catalizador es mediante métodos conocidos en la técnica. Puede usarse secado por pulverización como un medio para retirar el disolvente líquido y secar el catalizador en una única operación. Después de secar la composición de catalizador, se somete preferiblemente a un tratamiento térmico en aire, a una temperatura en el intervalo de 250-350°C durante de 1 a 10 horas. La calcinación de la composición de catalizador se produce preferiblemente en un gas inerte, tal como argón o nitrógeno, a una temperatura en el intervalo de 550-650°C durante de 1 a 10 horas.

El catalizador sólido puede prepararse además mediante molienda en molino de bolas de alta energía, con un molino planetario de bolas o medios de trituración o pulverización de más baja energía, para obtener el tamaño de cristalito, el tamaño de partículas, la forma de partículas y/o la distribución de tamaño de partículas deseados.

Hay dos factores que contribuyen a que un catalizador sea útil para la oxidación de un alcano hasta un ácido carboxílico insaturado. El primer factor es el grado hasta el que se convierte el alcano (% de conversión). El segundo es la medida en la que se obtiene el producto deseado (% de selectividad). El producto de estos dos factores sucesivos determina el rendimiento total del catalizador en la oxidación de un alcano hasta un ácido carboxílico insaturado. El catalizador del catalizador de la presente invención puede alcanzar una conversión de propano de 80% y una selectividad para ácido acrílico de 52%, para un rendimiento total de 42%.

Habiéndose descrito la invención de manera general, se dan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención, y para demostrar su práctica y sus ventajas. Se ha de entender que los ejemplos se dan a modo de ilustración, y no se pretende que limiten la memoria descriptiva o las reivindicaciones que siguen de ninguna manera.

5 Ejemplo 1:

Se preparó un óxido metálico mixto con una composición nominal de $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,05}\text{Sb}_{0,15}\text{Te}_{0,06}\text{O}_x$ como sigue:

10 Disolución A: se disolvió vanadato de amonio (7,95 g) en 165 ml de agua a 90°C. La disolución se purgó con nitrógeno. Se añadió óxido de antimonio (III) (4,92 g), y la mezcla se calentó a 91°C durante aproximadamente 4 horas. Se interrumpió el calentamiento y la mezcla se enfrió en hielo a 19°C. Se añadió paramolibdato de amonio (40,0 g) y la mezcla se agitó durante la noche con purga de nitrógeno.

Disolución B: se agitó durante la noche oxalato de niobio monooxalato (7,12 g) en 40 ml de agua.

Disolución C: se disolvió ácido telúrico (3,12 g) en 40 ml de agua con calentamiento.

15 La disolución C se enfrió a temperatura ambiente. La disolución B se añadió a la disolución A seguido por la disolución C, y la mezcla resultante se secó por pulverización para proporcionar un precursor de catalizador sólido. El precursor de catalizador se calentó en aire a 120°C durante 1 hora, luego se descompuso a 300°C durante 5 horas, luego se calcinó en argón a 600°C durante 2 horas. El polvo resultante se trituró, comprimió y tamizó hasta números de malla de 18/35. Se ensayaron 2,7 g de este catalizador para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/ O_2/N_2 /agua de 1/2/18/15,3. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2:

25 Se ensayaron 2,7 g del catalizador preparado en el ejemplo 1 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/ O_2/N_2 /agua de 1/1,6/14,4/15. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3:

Se preparó un óxido metálico mixto con una composición nominal de $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Sb}_{0,09}\text{Te}_{0,09}\text{O}_x$ como sigue:

30 Disolución A: se disolvió vanadato de amonio (7,95 g) en 165 ml de agua a 90°C. La disolución se purgó con nitrógeno. Se añadió óxido de antimonio (III) (4,92 g), y la mezcla se calentó a 92°C durante aproximadamente 4 horas. Se interrumpió el calentamiento, y la mezcla se enfrió bajo nitrógeno durante la noche. Disolución B: se disolvió paramolibdato de amonio (40,0 g) en 100 ml de agua con calentamiento. Se añadió ácido telúrico (4,7 g) a la disolución B, y se disolvió. La disolución B se enfrió a temperatura ambiente.

35 Disolución C: se disolvió ácido oxálico dihidratado (20,6 g) en agua caliente (165 ml). Se añadió ácido nióbico (4,7 g), y la mezcla se calentó a 95°C-100°C durante una hora, para proporcionar una disolución transparente. La disolución C se enfrió a temperatura ambiente.

40 La disolución B se añadió a la disolución A seguido por la disolución C. La mezcla resultante se secó por pulverización para proporcionar un precursor de catalizador sólido. El precursor de catalizador se calentó en aire a 120°C durante 1 hora, luego se descompuso a 300°C durante 5 horas, luego se calcinó en argón a 600°C durante 2 horas. El polvo resultante se trituró, comprimió y tamizó hasta números de malla de 18/35. Se ensayaron 2,7 g de este catalizador para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/ O_2/N_2 /agua de 1/3,0/27/14. Los resultados se muestran en la tabla 1.

45 Ejemplo 4:

Se ensayaron 2,7 g del catalizador preparado en el ejemplo 3 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/ O_2/N_2 /agua de 1/3,0/27/14. Los resultados se muestran en la tabla 1.

50 Ejemplo 5:

Se ensayó 1 g del catalizador preparado en el ejemplo 3 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/ O_2/N_2 /agua de 1/3,0/27/14. Los resultados se muestran en la tabla 1.

55 Ejemplo 6:

Se ensayaron 2,7 g del catalizador preparado en el ejemplo 3 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/ O_2/N_2 /agua de 1/1,6/14,4/15. Los resultados se muestran en la tabla 1.

60 Ejemplo comparativo 1:

Se preparó un óxido metálico mixto con una composición nominal de $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Te}_{0,09}\text{O}_x$ como sigue:

65 Disolución A: se disolvió paramolibdato de amonio (40,1 g) en agua (400 ml) con un leve calentamiento (70°C). Se añadió luego vanadato de amonio (7,97 g) y se disolvió. Se disolvió luego ácido telúrico dihidratado (4,7 g). La mezcla se enfrió a temperatura ambiente.

Disolución B: se disolvió ácido oxálico dihidratado (20,6 g) en agua caliente (165 ml). Se añadió ácido níobico (4,7 g), y la mezcla se calentó a 95°C durante una hora, para proporcionar una disolución transparente. Esta disolución se enfrió a temperatura ambiente.

La disolución B se añadió a la disolución A. La mezcla se agitó durante la noche y se secó por pulverización, para proporcionar un precursor de catalizador sólido. El precursor de catalizador se calentó en aire a 120°C durante 1 hora, luego se descompuso a 300°C durante 5 horas, luego se calcinó en argón a 600°C durante 2 horas. El polvo resultante se trituró, comprimió y tamizó hasta números de malla de 18/35. Se ensayó 1 g de este catalizador para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/3,0/27/14. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2:

Se ensayó 1 g del catalizador preparado en el ejemplo comparativo 1 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/3,0/27/14. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3:

Se ensayó 1 g del catalizador preparado en el ejemplo comparativo 1 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/1,6/14,4/15. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4:

Se preparó un óxido metálico mixto con una composición nominal de Mo₁V_{0,3}Nb_{0,05}Te_{0,09}O_x como sigue:

Disolución A: se disolvió paramolibdato de amonio (40,1 g) en agua (400 ml) con un leve calentamiento (70°C). Se añadió luego vanadato de amonio (7,97 g) y se disolvió. Se disolvió luego ácido telúrico dihidratado (4,7 g). La mezcla se enfrió a temperatura ambiente.

Disolución B: se disolvió ácido oxálico dihidratado (8,6 g) en agua caliente (100 ml). Se añadió ácido níobico (1,9 g), y la mezcla se calentó a 95°C durante una hora, para proporcionar una disolución transparente. Esta disolución se enfrió a temperatura ambiente.

La disolución B se añadió a la disolución A. La mezcla se agitó durante la noche y se secó por pulverización para proporcionar un precursor de catalizador sólido. El precursor de catalizador se calentó en aire a 120°C durante 1 hora, luego se descompuso a 300°C durante 5 horas, luego se calcinó en argón a 600°C durante 2 horas. El polvo resultante se trituró, comprimió y tamizó hasta números de malla de 18/35. Se ensayaron 2 g de este catalizador para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/3,0/27/14. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5:

Se ensayaron 2 g del catalizador preparado en el ejemplo comparativo 1 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/3,0/27/14. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 6:

Se ensayaron 2 g del catalizador preparado en el ejemplo comparativo 1 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/1,6/14,4/15. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 7:

Se preparó un óxido metálico mixto con una composición nominal de Mo₁V_{0,3}Nb_{0,05}Sb_{0,15}O_x como sigue:

Disolución A: se disolvió vanadato de amonio (7,95 g) en 165 ml de agua a 90°C. Se añadió óxido de antimonio (III) (4,92 g), y la mezcla se purgó con nitrógeno y se calentó a 92°C durante aproximadamente 4,5 horas. Se interrumpió el calentamiento, y la mezcla se enfrió bajo nitrógeno durante la noche. Se retiró el agua (105 ml) mediante evaporación en rotavapor. Se añadió paramolibdato de amonio (40,0 g) y la mezcla se agitó bajo nitrógeno durante 4,5 horas.

Disolución B: se agitó durante 5 horas oxalato de niobio monooxalato (7,12 g) en 40 ml de agua. La disolución B se añadió a la disolución A, y la mezcla resultante se secó por pulverización para proporcionar un precursor de catalizador sólido. El precursor de catalizador se calentó en aire a 120°C durante 1 hora, luego se descompuso a 300°C durante 5 horas, luego se calcinó en argón a 600°C durante 2 horas. El polvo resultante se trituró, comprimió y tamizó hasta números de malla de 18/35. Se ensayó 1 g de este catalizador para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/1,6/14,4/15. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 8:

5 Se ensayó 1 g del óxido metálico mixto preparado en el ejemplo comparativo 7 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/1,6/14,4/15. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 9:

10 Se ensayó 1 g del óxido metálico mixto preparado en el ejemplo comparativo 7 para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/1,6/14,4/15. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 10:

15 Se preparó un óxido metálico mixto con una composición nominal de Mo₁V_{0,5}Te_{0,5}O_x como sigue:
 Disolución A: se disolvió paramolibdato de amonio (20,1 g) en agua (200 ml) con un leve calentamiento (70°C). Se añadió luego vanadato de amonio (36,6 g) y se disolvió. Se disolvió luego ácido telúrico dihidratado (13,0 g). La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se retiró el agua con rotavapor a 50°C. La pasta se secó en una estufa a 50°C durante varios días. El precursor de catalizador se calentó en aire a 120°C
 20 durante 1 hora, luego se descompuso a 300°C durante 5 horas, luego se calcinó en argón a 600°C durante 2 horas. El polvo resultante se trituró, comprimió y tamizó hasta números de malla de 18/35. Se ensayaron 4,6 g de este catalizador para determinar la oxidación de propano, con una alimentación con un cociente de propano/O₂/N₂/agua de 1/3,0/27/14. Los resultados se muestran en la tabla 1.

25 Para cada uno de los catalizadores de los ejemplos anteriores, se mezcló una cantidad especificada de catalizador con esquirlas de cuarzo para hacer un lecho de catalizador de 5 cm³, que se colocó en un reactor de lecho fijo de flujo descendente. El reactor se calentó a una temperatura especificada en la tabla 1. Se suministró una mezcla de propano, oxígeno, nitrógeno y vapor al reactor, a un tanto por ciento en volumen y a una velocidad como se especifica en cada ejemplo. La reacción continuó a la presión especificada en la tabla 1 y durante al menos tres
 30 horas. Se calcularon el % de conversión y el % de selectividad, y se describen en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplos	Temp. del lecho del catalizador (°C)	Presión de entrada RX kPa (psig)	Tiempo de permanencia de los agentes reaccionantes (s)	Velocidad espacial (GHSV) l gas/l cat-h	% en peso de conversión de propano	Selectividad de AA	Rendimiento de AA
Ej. 1	400	220,6 (32)	1,63	2856	59	50,0	29,5
Ej. 2	400	137,9 (20)	1,00	3458	52	56,3	29,2
Ej. 3	410	220,6 (32)	1,28	3561	80	52,1	41,5
Ej. 4	380	220,6 (32)	1,01	4729	48	62,6	30,0
Ej. 5	400	137,9 (20)	0,27	12620	33	66,7	22,3
Ej. 6	400	137,9 (20)	0,71	4872	48	65,3	31,1
Ej. comp. 1	380	220,6 (32)	0,37	12942	60	42,9	25,9
Ej. comp. 2	400	137,9 (20)	0,27	12817	64	39,5	25,5
Ej. comp. 3	400	137,9 (20)	0,26	13045	59	50,7	30,0
Ej. comp. 4	360	137,9 (20)	0,57	6466	82	46,2	37,9
Ej. comp. 5	350	220,6 (32)	0,78	6457	82	43,8	35,7
Ej. comp. 6	360	137,9 (20)	0,41	8998	61	52,3	31,9
Ej. comp. 7	400	137,9 (20)	0,36	9703	40	40,0	16,2
Ej. comp. 8	400	137,9 (20)	0,22	15363	30	45,7	13,8
Ej. comp. 9	400	137,9 (20)	0,27	12785	33	41,4	13,8
Ej. comp. 10	410	220,6 (32)	2,84	1608	4	44,4	1,9

35 Los ejemplos anteriores demuestran los beneficios de la presencia de telurio y antimonio en un catalizador de óxido metálico mixto de molibdovanadato, en la conversión de un alcano en un ácido carboxílico insaturado en un procedimiento de una sola etapa. Como se muestra por comparación del ejemplo 5 con el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo comparativo 9, la presencia tanto de telurio como de antimonio en un catalizador de molibdovanadato (ejemplo 5) da como resultado una mejor selectividad para el ácido acrílico que en un catalizador de molibdovanadato con telurio sin antimonio (ejemplo comparativo 2), o con antimonio sin telurio (ejemplo comparativo
 40 9).

5 El catalizador de la presente invención puede regenerarse añadiendo los mismos compuestos que pueden usarse en la síntesis del catalizador, por ejemplo, sales de molibdeno, tales como paramolibdato de amonio, óxidos de molibdeno, ácidos molíbdicos o cloruros de molibdeno; sales de vanadio, tales como metavanadato de amonio, óxidos de vanadio o sulfatos de vanadio; oxalato de niobio, oxalato de niobio y amonio, óxido de niobio, óxido de niobio hidratado o ácido nióbico; óxidos de metales, tales como plata, silicio, azufre, circonio, titanio, aluminio, cobre, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, galio, hierro, renio, cobalto, cromo, manganeso, indio, talio, bismuto, germanio, estaño, cerio o lantano; hidrógenofosfato de amonio, fosfato de amonio, pentóxido de fósforo, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido arsénico y óxido de arsénico. Si es hidrosoluble, el compuesto deseado puede añadirse con agua dentro del recipiente que contiene el catalizador.

10 El catalizador y el procedimiento de la presente invención son aplicables a diferentes sistemas de reacción, tales como reactores de lecho fijo, lecho móvil y lecho fluidificado. El tamaño de partículas del catalizador y las condiciones del procedimiento pueden modificarse para el sistema de reacción deseado.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un ácido carboxílico insaturado a partir de un alcano, que comprende:

5 poner en contacto un alcano y oxígeno molecular con una composición de catalizador de fórmula:



10 en la que Mo es molibdeno, V es vanadio, Nb es niobio, Te es telurio, Sb es antimonio y M es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en plata, silicio, azufre, circonio, titanio, aluminio, cobre, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, galio, fósforo, hierro, renio, cobalto, cromo, manganeso, arsénico, indio, talio, bismuto, germanio, estaño, cerio o lantano; a es de 0,05 a 0,99, b es de 0,01 a 0,99, c es de 0,01 a 0,15, d es de 0,01 a 0,2, e es de 0 a 0,5, y x está determinado por los requisitos de valencia de los otros componentes de la composición de catalizador.

- 15
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que a es de 0,1 a 0,5.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que a es 0,3.
- 20
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que b es de 0,05 a 0,2.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que b es de 0,05 a 0,12.
- 25
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que c es de 0,01 a 0,12.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que c es de 0,01 a 0,10.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que d es de 0,01 a 0,15.
- 30
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que d es de 0,03 a 0,1.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que e es de 0,01 a 0,25.
- 35
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que e es de 0,02 a 0,1.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador es un catalizador soportado sobre un soporte inerte.
- 40
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el soporte inerte es sílice, alúmina, pentóxido de niobio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, o sus mezclas.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la composición de catalizador está en forma de polvo, gránulos, esferas, cilindros o en forma de silla de montar.
- 45
15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en $\text{MoV}_{0,3}\text{Nb}_{0,05}\text{Te}_{0,06}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_x$ y $\text{MoV}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Te}_{0,09}\text{Sb}_{0,09}\text{O}_x$.
16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido acrílico se prepara a partir de propano.
- 50
17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que a es de 0,1 a 0,5.
18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que a es 0,3.
- 55
19. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que b es de 0,05 a 0,2.
20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que b es de 0,05 a 0,12.
21. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que c es de 0,01 a 0,12.
- 60
22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que c es de 0,01 a 0,10.
23. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que d es de 0,01 a 0,15.
24. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que d es de 0,03 a 0,1.
- 65
25. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que e es de 0,01 a 0,25.

26. El procedimiento de la reivindicación 25, en el que e es de 0,02 a 0,1.

5 27. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en $\text{MoV}_{0,3}\text{Nb}_{0,05}\text{Te}_{0,06}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_x$ y $\text{MoV}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Te}_{0,09}\text{Sb}_{0,09}\text{O}_x$.

28. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que la razón molar entre propano:oxígeno está en el intervalo de 1:1 a 2:1.

10