



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 366 843**

⑫ Número de solicitud: 201030506

⑬ Int. Cl.:
B01J 27/198 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **07.04.2010**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2011**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.10.2011

⑱ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 33 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Málaga (Titular al 67 %)

⑲ Inventor/es: **Bañares González, Miguel A.;**
López Medina, Ricardo;
Cordero Alcantara, Tomás;
Guerrero Pérez, María Olga;
Rodríguez Mirasol, José y
Rosas Martínez, Juana María

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Procedimiento de obtención de catalizadores VPO sobre soporte carbonoso biomásico.**

㉒ Resumen:

Procedimiento de obtención de catalizadores VPO sobre soporte carbonoso biomásico.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador VPO sobre un soporte carbonoso biomásico, a dicho catalizador y a su uso en la reacción de oxidación parcial de hidrocarburos. La invención también se refiere al procedimiento de oxidación parcial de hidrocarburos usando el catalizador citado anteriormente con resultados de elevada actividad y selectividad en la obtención de intermedios químicos.

ES 2 366 843 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de catalizadores VPO sobre soporte carbonoso biomásico.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador VPO sobre un soporte carbonoso biomásico, a dicho catalizador y a su uso en la reacción de oxidación parcial de hidrocarburos.

Estado de la técnica anterior

10 Los catalizadores basados en óxidos de vanadio y fósforo (VPO) son conocidos por sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de alcanos ligeros. En particular, los catalizadores VPO constituyen el único sistema catalítico comercial para la oxidación en fase gaseosa de n-butano a anhídrido maléico. Son muchas las patentes que describen tanto el proceso como los catalizadores VPO que lo llevan a cabo (US4062802, US4094816, US4122096, US4172084 y US4222945, entre otras).

15 La química del sistema vanadio-oxígeno-fósforo es compleja y son muchas las fases cristalográficas que han sido descritas (α -, β - y γ -VOPO₄, VO(HPO₄) · 0,5H₂O, VO(HPO₄) · 4H₂O, VO(H₂PO₄)₂, VO(PO₃)₂ y β - y γ -(VO)₂P₂O₇. Algunas fases son selectivas hacia la formación del producto de oxidación parcial mientras que otras son inertes. Además, se da la circunstancia de que estas estructuras cristalinas cambian en las condiciones de reacción. Por ello se pueden encontrar muchas invenciones referidas a distintos métodos de síntesis de catalizadores VPO. En la patente US4092269 se describe un método en el que se prepara el catalizador a partir de una disolución de ácido fosfórico y pentóxido de vanadio, de esta manera, se suelen obtener catalizadores con bajos valores de áreas superficiales. Por ello, son varios los procedimientos que se describen para tratar de obtener catalizadores VPO con áreas superficiales más elevadas. En las patentes US6413903 y WO0012208 se describe un método de síntesis vía sol-gel mientras que 25 otras invenciones proponen métodos hidrotermales (US4172084). EP1219352, US4699985 y US5275996 describen la síntesis del catalizador en presencia de modificadores de poro.

30 Son varios los estudios que demuestran que estos catalizadores VPO podrían catalizar reacciones de oxidación parcial de otros alcanos ligeros, además de n-butano, como por ejemplo propano, sin embargo, estos procesos en la actualidad no se llevan a cabo de manera industrial debido a los inconvenientes tecnológicos que presentan.

35 El propano puede ser utilizado como materia prima para la obtención de importantes intermedios químicos que en la actualidad se producen a partir de propileno, como es el caso del ácido acrílico, la acroleína o el acrilonitrilo, entre otros. Pero el uso del alcano en lugar del alqueno como producto de partida disminuye la conversión y requiere condiciones más severas de presión y temperatura con respecto a cuando se usa el alqueno como materia prima.

Descripción de la invención

40 La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de un catalizador VPO sobre un soporte carbonoso biomásico, dicho catalizador y su uso en la reacción de oxidación parcial de hidrocarburos.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador que comprende óxido de vanadio y fósforo sobre un soporte carbonoso que comprende:

- 45 a. secado de un precursor sólido que comprende un material carbonoso biomásico procedente de subproductos de la industria agrícola y/o forestal,
- b. molienda del sólido secado en (a),
- 50 c. tamizado del sólido molido en (b),
- d. adición de un precursor de fósforo al producto obtenido en (c),
- 55 e. tratamiento térmico del sólido obtenido en (d),
- f. lavado del producto obtenido en (e),
- g. secado del producto obtenido en (f),
- 60 h. adición de un precursor de vanadio al producto en (g),
- i. tratamiento térmico del producto obtenido en (h).

65 Por "material carbonoso biomásico" en la presente invención se entiende aquella materia orgánica de origen reciente que haya derivado de animales y vegetales. Generalmente son procedentes del material vegetal y animal, tal como madera de bosques, residuos de procesos agrícolas y forestales, y de la basura industrial, humana o animal.

ES 2 366 843 A1

En una realización preferida el material carbonoso se selecciona de entre serrín de cualquier especie maderable, huesos de frutos, cáscaras de frutos secos y cítricos, lignina o cualquiera de sus combinaciones.

Preferiblemente el tamizado de la etapa (c) se realiza a tamaños de partícula de entre 100 y 200 μm .

El precursor de fósforo empleado en la etapa (d) es en una realización preferida ácido fosfórico. Siendo en una realización más preferida la relación entre ácido fosfórico y el precursor sólido de entre 0,5 y 4 en peso.

En una realización preferida la adición del precursor de fósforo de la etapa (d) se lleva a cabo por un método que se selecciona de entre inmersión, humedad incipiente o cualquiera de sus combinaciones. Siendo la humedad incipiente un método de impregnación, de forma que el precursor sólido de carácter poroso se empapa o moja hasta que no admita más líquido en el interior de sus poros. Por “precursor” en la presente invención se entiende aquella sustancia necesaria para producir otra mediante una reacción química.

En otra realización preferida el tratamiento térmico de la etapa (e) se realiza en atmósfera inerte a temperaturas entre 300 y 700°C y durante tiempos de 2 a 20 horas.

Por otra parte, preferiblemente el lavado de la etapa (f) se realiza con agua destilada.

Finalmente el secado de la etapa (g) se realiza preferiblemente a temperaturas entre 40 y 120°C, y durante tiempos de entre 2 a 20 horas.

La presente invención se basa en el hecho, de que mediante la activación química con ácido fosfórico de un material biomásico se obtiene un carbón con una cantidad significativa de fósforo enlazado a la estructura carbonosa, que le confiere una mayor estabilidad a elevadas temperaturas en condiciones de oxidación.

El soporte catalítico carbonoso es resistente en las condiciones de reacción, presenta un valor alto de área superficial y, además, su preparación es viable desde el punto de tecnológico, dado que se pueden revalorizar residuos biomásicos.

En una realización preferida el catalizador se dopa previa, durante o posterior a la etapa (h), con un elemento que se seleccionan de la lista que comprende: Nb, Sb, Mo, Sn, Ti, Te, W, U, Mg, Na, Ca, Sr, Ba, Co, Fe, Cr, Ga, Ni, Ge, Cu, Tl, P, Zr, Re, Ag, Cd, Zn, Pb, D, Cs, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B, Al, Mn, Au, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, y cualquiera de sus combinaciones. Estos dopantes son usados como promotores de determinadas reacciones químicas.

En otra realización preferida la adición del precursor de vanadio de la etapa (h), se realiza por un método que se selecciona de entre inmersión, humedad incipiente, reacción de estado sólido o cualquiera de sus combinaciones.

Por “humedad incipiente” en la presente invención se entiende por un método de impregnación en unas condiciones de presión y temperatura tales que permitan la homogenización de una mezcla empleando un volumen aproximadamente igual de una disolución de un componente activo en el volumen de poros del material a impregnar. En la presente invención el componente activo puede ser un precursor.

Preferiblemente el precursor de vanadio se selecciona de entre nanopartículas de óxido de vanadio, NH_4VO_3 o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente el precursor de vanadio es NH_4VO_3 . A cualquiera de los precursores de vanadio se les puede añadir un agente que facilite su disolución, como por ejemplo el ácido oxálico.

En una realización preferida el tratamiento térmico de la etapa (i) se realiza por secado y/o calcinación. Donde más preferiblemente la calcinación se realiza en aire a temperaturas de entre 180°C y 380°C.

El procedimiento descrito en la presente invención permite obtener un catalizador VPO soportado sobre materiales carbonosos resistentes a la oxidación y de gran resistencia en atmósfera oxidante a temperaturas de hasta 350°C.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un catalizador de óxido de vanadio y fósforo sobre soporte carbonoso obtenible según el procedimiento descrito según se ha descrito anteriormente.

Dicho catalizador está caracterizado por tener preferiblemente un área superficial mayor a 1000 m^2/g , lo que les da la ventaja de ser muy activos.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un uso del catalizador según se ha descrito anteriormente, como catalizador en la reacción de oxidación parcial de hidrocarburos.

El catalizador es activo y selectivo en reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos.

Por “hidrocarburo” en la presente invención se entiende a un compuesto orgánico formado únicamente por átomos de C e H, Consiste en un armazón de átomos de carbono al que se unen átomos de H, pudiendo ser lineal, ramificado o cíclico; alifático (saturado o insaturado) o aromático o cualquiera de sus combinaciones.

ES 2 366 843 A1

En una realización preferida el hidrocarburo se selecciona de entre alcano, alqueno, aromático o cualquiera de sus combinaciones, para la formación de intermedios químicos. Siendo el alcano en una realización más preferida se selecciona de entre n-butano o propileno. Y en otra realización más preferida el intermedio químico se selecciona de entre: ácido acrílico, acroleína, acrilonitrilo o acetonitrilo.

Por “alcano” en la presente invención se entiende un hidrocarburo alifático saturado, de cadena lineal, cuya fórmula es C_nH_{n+2} , y para alcanos cíclicos es C_nH_{2n} , con n entre 1 y 7.

Por “alqueno” en la presente invención se entiende un hidrocarburo que tiene doble enlace carbono-carbono en su molécula, también son denominados insaturados. Siendo la fórmula general C_nH_{2n} donde n es entre 1 y 10. Preferiblemente el alqueno se selecciona de entre 1-buteno, butadieno, cis-2-buteno, trans-2 buteno, isobuteno, propeno o etileno.

En una realización preferida el intermedio químico se selecciona de entre: ácido acrílico, acroleína, acrilonitrilo o acetonitrilo.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación parcial de hidrocarburos mediante el uso del catalizador según se ha descrito anteriormente a temperaturas de entre 200 y 500°C y velocidades espaciales de entre 50 y 10500 h^{-1} .

Por “velocidad espacial” en la presente invención se entiende por el inverso del tiempo de reacción, es decir, el tiempo de contacto de la alimentación con el catalizador, se expresa como velocidad espacial líquido hora (LHSV). Viene definida por el caudal (V/t) de carga líquida al reactor y el volumen de catalizador en el reactor.

$$LHSV = \frac{m^3/h \text{ de carga líquida}}{m^3 \text{ catalizador}}$$

En una realización preferida la temperatura es de entre 300 y 400°C.

Dicho procedimiento puede tener preferiblemente una velocidad espacial es de entre 300 y 3500 h^{-1} .

Los catalizadores descritos en la presente invención al ser muy activos permiten trabajar a altas velocidades espaciales, lo que presenta una gran ventaja industrial, pues requieren reactores de menor volumen.

En una realización preferida los hidrocarburos se diluyen en atmósfera inerte, y en una realización más preferida la atmósfera inerte se selecciona de entre nitrógeno, argón o helio.

El área superficial y el tamaño de poro podrían también aumentarse mediante el uso de un soporte catalítico. El uso de un soporte conlleva, además, otras ventajas, como son una mejor transferencia de calor y una mayor resistencia mecánica. Los materiales carbonosos son muy atractivos como soportes catalíticos puesto que presentan altos valores de área superficial, son estables químicamente, tanto en medio ácido como en medio básico y además, y pueden ser preparados a partir de residuos biomásicos.

La presente invención tiene aplicación en el sector de la industria química en general, puede tener gran interés en la producción de disolventes orgánicos, polímeros, fibras, resinas, pesticidas, perfumes y medicamentos.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

Figura 1. Muestra el espectro Raman del catalizador VPO/CP-1.

Figura 2. Muestra el espectro Raman del catalizador VPO/CP-2.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del catalizador VPO sobre soporte carbonoso biomásico para la oxidación parcial de hidrocarburos ligeros.

Ejemplo 1

Producción de material carbonoso resistente en atmósfera oxidante a temperaturas elevadas

5 Como materia prima para la preparación de estos soportes carbonosos se han usado diferentes materias primas, entre ellas, residuos biomásicos como serrín de distintas especies maderables, huesos de aceitunas, cáscaras de almendras, cáscaras de cítricos, lignina etc. El procedimiento de preparación seguido es el siguiente: El precursor biomásico del soporte catalítico, se seca, se muele y se tamiza a un tamaño de partícula entre 100-200 μm y, a continuación, se impregna con una disolución acuosa de ácido fosfórico del 85% (en peso) y se seca en estufa, durante 24 h a una temperatura de 60°C. La relación de impregnación (masa de H_3PO_4 /masa de precursor biomásico) usada fue de 3. El residuo biomásico impregnado se carbonizó en atmósfera inerte (N_2) a una temperatura de 500°C durante 2 horas. La muestra resultante se lavó con agua destilada a 60°C hasta obtener pH neutro en las aguas de lavado. Finalmente, el soporte carbonoso fosfatado (CP) se seca en una estufa, a una temperatura 60°C.

15 Estos materiales carbonosos fosfatados (CP) presentan valores de área superficial superiores a 1000 m^2/g y distribuciones de tamaños de poro muy amplias.

Como ejemplo, en el caso que se usó cáscara de cítrico, como materia prima, se ha obtenido un área superficial de 1013 m^2/g .

Ejemplo 2

Preparación de un catalizador VPO soportado en material carbonoso, VPO/CP-1, y su uso en la reacción de oxidación parcial de propano

25 Un sólido VPO/CP-1 con relación atómica V/P = 4/1 se preparó por el siguiente procedimiento. En 200 ml de agua se disuelven 1,55 gramos de ácido oxálico y 0,45 g de NH_4VO_3 . La mezcla resultante se calentó a 80°C y se mantuvo en agitación durante quince minutos, después, se añadió 1 g del material carbonoso fosfatado CP. La mezcla se llevó a sequedad en un equipo rotavapor® con el baño a 80°C y, después, se secó en estufa a una temperatura de 115°C durante 24 horas. El sólido resultante fue calcinado en aire a 250°C durante dos horas.

35 En la Figura 1 se muestra el espectro Raman del sólido obtenido en el que se detectan bandas Raman características de material carbonoso entre 1000 y 2000 cm^{-1} , junto con bandas características de especies de óxido de vanadio (145, 280, 520, 700 y 1000 cm^{-1}).

200 mg de catalizador VPO/CP-1 con tamaños de partícula entre 0,250 y 0,125 mm se colocaron en el interior de un reactor tubular hecho en cuarzo (DE=9 mm, DI=7,8 mm, L=290 mm), constituyendo un lecho fijo de catalizador. Las partículas de catalizador se sostienen entre dos lechos de lana de cuarzo. Los volúmenes muertos antes y después del lecho de catalizador fueron minimizados para disminuir tiempos de residencia evitando así la reacción homogénea. El reactor cuenta en su interior con un termopar para controlar la temperatura del lecho catalítico. Un horno eléctrico, que recibe órdenes de un programador conectado al termopar, se utilizó para calentar el reactor.

45 El catalizador se activó alimentando 40 ml (STP)/min (mililitros por minuto de gas en condiciones estándar de presión y temperatura, 1 atm y 25°C) de una mezcla de 70% de helio y 30% de oxígeno (porcentajes volumétricos), aumentando la temperatura, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, desde temperatura ambiente hasta 250°C dejándolo a esta temperatura durante una hora.

50 Para la reacción de oxidación parcial, la alimentación, al reactor, consistió en 40 ml/min de una mezcla de 20,4% de oxígeno, 12,5% de propano, 15,9% de agua y el resto helio (porcentajes volumétricos). Los gases se introducen con reguladores de flujo másico y el agua mediante una bomba de jeringa para inyección de líquidos. El agua, tras ser introducida, se vaporiza en la zona de precalentamiento de líquidos, a 150°C, donde posteriormente se produce su mezcla y dilución en la alimentación gaseosa precalentada a 200°C.

55 Los productos de reacción se analizan a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases equipado con dos detectores, un TCD (Detector de Conductividad Térmica) y un FID (Detector Iónico de Llama). Toda la línea está calefactada por encima de 200°C para evitar la condensación del ácido acrílico, de otros productos de reacción y de la propia agua.

Las conversiones, selectividades y rendimientos se han calculado mediante las siguientes fórmulas:

60 Conversión de propano (%) = (moles de propano consumido/moles de propano alimentado) x 100

65 Selectividad a un producto (%) = (moles formados de producto x átomos de carbono en ese producto)/(moles de propano consumido x átomos de carbono en propano) x 100

Rendimiento a un compuesto (%) = (selectividad a un compuesto x conversión de propano)/100

ES 2 366 843 A1

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Conversión de propano (%) y selectividad (%) a diferentes productos de la reacción a 350°C y a 375°C en presencia del sólido VPO/CP-1

Tª	Conversión	CO	CO ₂	propileno	acroleína	acetona	Ácido acrílico
350	21,1	6,6	58,4	1,3	-	-	32,3
375	20,3	3,8	22,5	15,9	-	-	55,3

Ejemplo 3

Preparación de un catalizador VPO soportado en material carbonoso, VPO/CP-2, y su uso en la reacción de oxidación parcial de propano

Un sólido VPO/CP-2 con relación atómica V/P = 3/1 se preparó por el siguiente procedimiento. En 200 ml de agua se disuelven 1,55 gramos de ácido oxálico y 0,34 g de NH₄VO₃. La mezcla resultante se calentó a 80°C y se mantuvo en agitación durante quince minutos, después, 1 g del material carbonoso CP fueron añadidos. La mezcla se llevó a sequedad en un aparato rotavapor® con el baño a una temperatura de 80°C para posteriormente secarlo en estufa a 115°C durante 24 horas. El sólido resultante fue calcinado en aire a 250°C durante dos horas.

La Figura 2 muestra el espectro Raman del sólido obtenido. Se detectan bandas Raman características de material carbonoso entre 1000 y 2000 cm⁻¹ junto con bandas características de especies V-P-O entre 500 y 1000 cm⁻¹. 200 mg de catalizador VPO/CP-2 con tamaños de partícula entre 0,250 y 0,125 mm se colocaron en el interior de un reactor tubular hecho en cuarzo (DE=9 mm, DI=7,8 mm, L=290 mm), constituyendo un lecho fijo de catalizador. Las partículas de catalizador se sostienen entre dos lechos de lana de cuarzo. Los volúmenes muertos antes y después del lecho de catalizador son minimizados para disminuir tiempos de residencia evitando así la reacción homogénea.

El reactor cuenta en su interior con un termopar para controlar la temperatura del lecho catalítico. Un horno eléctrico, que recibe órdenes de un programador conectado al termopar, se utiliza para calentar el reactor.

El catalizador se activa alimentando 40 ml (STP)/min (mililitros de gas, por minuto, en condiciones estándar de presión y temperatura, 1 atm y 25°C) de una mezcla de 70% de helio y 30% de oxígeno (porcentajes volumétricos), aumentando la temperatura, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, desde temperatura ambiente hasta 250°C dejándolo a esta temperatura durante una hora.

Para la reacción de oxidación parcial, la alimentación al reactor consistió en 40 ml/min de una mezcla de 20,4% de oxígeno, 12,5% de propano, 15,9% de agua y el resto helio (porcentajes volumétricos). Los gases se alimentan al reactor con reguladores de flujo másico y el agua mediante una bomba de jeringa para alimentación de líquidos. El agua, tras ser introducida, se vaporiza en la zona de precalentamiento de líquidos, a 150°C, donde posteriormente se produce su mezcla y dilución en la alimentación gaseosa precalentada a 200°C.

Los productos de reacción se analizan a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases equipado con dos detectores, un TCD (Detector de Conductividad Térmica) y un FID (Detector Iónico de Llama). Toda la línea está calefactada por encima de 200°C para evitar la condensación del ácido acrílico y de otros productos de reacción así como del propio agua.

Las conversiones, selectividades y rendimientos se han calculado mediante las siguientes fórmulas:

$$\text{Conversión de propano (\%)} = (\text{moles de propano consumido} / \text{moles de propano alimentado}) \times 100$$

$$\text{Selectividad a un producto (\%)} = (\text{moles formados de producto} \times \text{átomos de carbono en ese producto}) / (\text{moles de propano consumido} \times \text{átomos de carbono en propano}) \times 100$$

$$\text{Rendimiento a un producto (\%)} = (\text{selectividad a un producto} \times \text{conversión de propano}) / 100$$

ES 2 366 843 A1

Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

Conversión de propano (%) y selectividad (%) a diferentes productos de la reacción a 350°C y a 375°C presencia del catalizador VPO/CP-2

Tª	Conversión	CO	CO ₂	propileno	acroleína	acetona	Ácido acrílico
350	19,1	3,7	13,5	1,7	51,8	3,7	21,2
375	12,5	13,4	6,8	9,9	19,8	2,9	43,6

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un catalizador que comprende de óxido de vanadio y fósforo sobre un soporte carbonoso que comprende:
 - a. secado de un precursor sólido que comprende un material carbonoso biomásico procedente de subproductos de la industria agrícola y/o forestal,
 - b. molienda del sólido secado en (a),
 - c. tamizado del sólido molido en (b),
 - d. adición de un precursor de fósforo al producto obtenido en (c),
 - e. tratamiento térmico del sólido obtenido en (d),
 - f. lavado del producto obtenido en (e),
 - g. secado del producto obtenido en (f),
 - h. adición de un precursor de vanadio al producto en (g),
 - i. tratamiento térmico del producto obtenido en (h).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el material carbonoso se selecciona de entre serrín de cualquier especie maderable, huesos de frutos, cáscaras de frutos secos y cítricos, lignina o cualquiera de sus combinaciones.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el tamizado de la etapa (c) se realiza a tamaños de partícula de entre 100 y 200 μm .
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el precursor de fósforo empleado en la etapa (d) es ácido fosfórico.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde la relación entre ácido fosfórico y el precursor sólido es entre 0,5 y 4 en peso.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la adición del precursor de fósforo de la etapa (d) se lleva a cabo por un método que se selecciona de entre inmersión, humedad incipiente o cualquiera de sus combinaciones.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el tratamiento térmico de la etapa (e) se realiza en atmósfera inerte a temperaturas entre 300 y 700°C y durante 2 a 20 horas.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el lavado de la etapa (f) se realiza con agua destilada.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el secado de la etapa (g) se realiza a temperaturas entre 40 y 120°C, y durante 2 a 20 horas.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde además el catalizador se dopa previa, durante o posterior a la etapa (h) con un elemento que se seleccionan de la lista que comprende: Nb, Sb, Mo, Sn, Ti, Te, W, U, Mg, Na, Ca, Sr, Ba, Co, Fe, Cr, Ga, Ni, Ge, Cu, Tl, P, Zr, Re, Ag, Cd, Zn, Pb, D, Cs, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B, Al, Mn, Au, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, y cualquiera de sus combinaciones.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la adición del precursor de vanadio de la etapa (h), se realiza por un método que se selecciona de entre inmersión, humedad incipiente, reacción de estado sólido o cualquiera de sus combinaciones.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el precursor de vanadio de la etapa (h) se selecciona de entre nanopartículas de óxido de vanadio, NH_4VO_3 o cualquiera de sus combinaciones.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el precursor de vanadio es NH_4VO_3 .
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el tratamiento térmico de la etapa (i) se realiza por secado y/o calcinación.

ES 2 366 843 A1

15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde la calcinación se realiza en aire a una temperatura de entre 180°C y 380°C.

5 16. Catalizador de óxido de vanadio y fósforo sobre soporte carbonoso obtenible según el procedimiento descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

17. Uso del catalizador según la reivindicación 16, como catalizador en la reacción de oxidación parcial de hidrocarburos.

10 18. Uso según la reivindicación 17, donde el hidrocarburo se selecciona de entre alcano, alqueno, aromático o cualquiera de sus combinaciones.

19. Uso según la reivindicación 18, donde el alcano se selecciona entre n-butano o propileno.

15 20. Uso según la reivindicación 18, donde el alqueno se selecciona de entre 1-buteno, butadieno, cis-2-buteno, trans-2 buteno, isobuteno, propeno o etileno.

20 21. Procedimiento de oxidación parcial de hidrocarburos mediante el uso del catalizador según la reivindicación 16, a temperaturas de entre 200 y 500°C y velocidades espaciales de entre 50 y 10500 h⁻¹.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, donde la temperatura es de entre 300 y 400°C.

25 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22, donde la velocidad espacial es de entre 300 y 3500 h⁻¹.

24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, donde los hidrocarburos se diluyen en atmósfera inerte.

30 25. Procedimiento según la reivindicación 24, donde la atmósfera inerte se selecciona de entre nitrógeno, argón o helio.

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

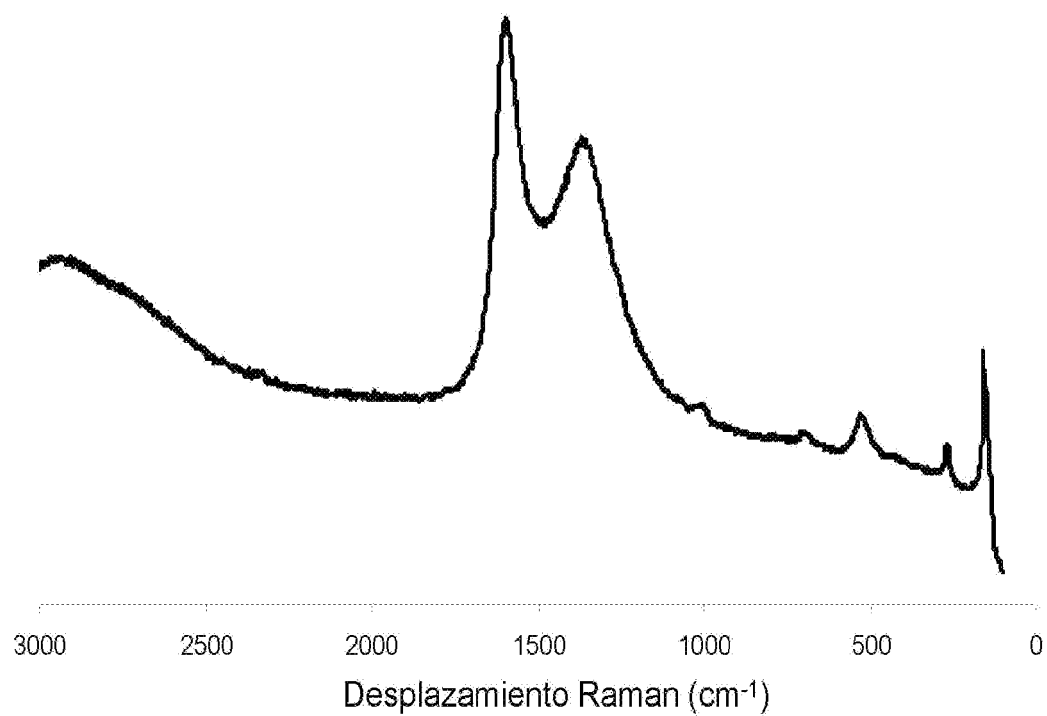
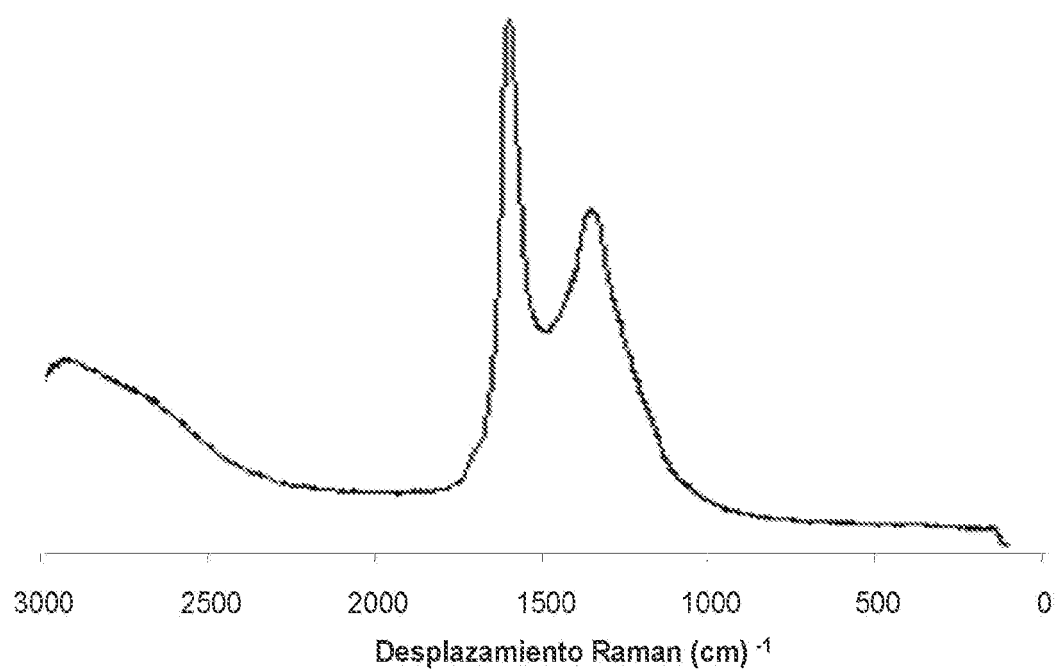


FIG. 2





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030506

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.04.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SIDORCHUK, V. V. et al. "Synthesis of Vanadium-Phosphorus Oxide Catalysts Deposited onto Silica-Carbon Supports", Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, Vol. 81, No. 8pp. 1325-1331, páginas 1325-1326	1-25
A	US 5364824 A (HUNTSMAN SPEC CHEM CORP) 15.11.1994, columna 22, líneas 20-30	17-25
A	US 2007244332 A1 (SCIENT DESIGN COMPANY AND LONZA SPA) 18.10.2007, párrafo [0011], [0017-0018].	17-25
A	LI, X.-K. et al. "n-Butane oxidation over VPO catalyst supported on SBA-15", Journal of Catalysis 238 (2006) 232-241, puntos 1 y 2.1	1-25
A	GB 1403395 A (BASF AG) 28.08.1975, página 1; página 2, líneas 50-84	1-25
A	GUAN, J. et al. "Selective oxidation of isobutene and isobutene over vanadium phosphorus oxides", Catalysis Communications 10 (2008) 276-280, puntos 1, 2.1	1-25

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
13.07.2011

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J27/198 (2006.01)

C07C51/215 (2006.01)

C07C51/25 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.07.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-25	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-25	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SIDORCHUK, V. V. et al. "Synthesis of Vanadium-Phosphorus Oxide Catalysts Deposited on Silica-Carbon Supports", Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, Vol. 81, No. 8pp. 1325-1331, páginas 1325-1326	2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un catalizador de óxido de vanadio y fósforo sobre soporte carbonoso, así como el proceso de obtención del mismo a partir de un precursor sólido de material carbonoso biomásico, el uso y procedimiento en reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos.

El documento D01 divulga un catalizador de óxido de vanadio y fósforo sobre un soporte de sílice-carbón, así como el método de obtención del catalizador y su uso en reacciones de oxidación de n-butano. La obtención del catalizador se lleva a cabo mediante la carbonización, con un flujo de nitrógeno a 500°C, de almidón de patata que se ha depositado sobre la superficie de sílice mediante una dispersión acuosa. El soporte carbonoso así obtenido se mezcla con pentóxido de vanadio y una solución acuosa al 85% de ácido ortofosfórico. Dicho procedimiento de obtención confiere una superficie específica al catalizador de 265-503 m²/g.

La diferencia entre el documento D01 y la reivindicación 1 de la solicitud radica en que el procedimiento de la solicitud se lleva a cabo básicamente en dos etapas de manera que la adición de los precursores de fósforo y vanadio no se realiza en la misma etapa. En una primera etapa el precursor biomásico previamente preparado (seco, molido y tamizado) se impregna con una disolución acuosa al 85% de un precursor de fósforo y, una vez secado, se carboniza obteniéndose un soporte carbonoso fosfatado. En una segunda etapa dicho soporte carbonoso fosfatado se mezcla con el precursor de vanadio y el sólido obtenido se trata térmicamente.

Según figura en la descripción, dicho procedimiento de obtención confiere al catalizador con soporte carbonoso gran estabilidad a elevada temperatura y elevada superficie específica (superior a 1.000 m²/g), siendo apto para su utilización en reacciones de oxidación.

En consecuencia, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-25 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.