

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 471**

51 Int. Cl.:

B01J 23/84	(2006.01)
<i>B01J 23/889</i>	(2006.01)
<i>B01J 37/03</i>	(2006.01)
<i>B01J 23/00</i>	(2006.01)
<i>B01J 23/745</i>	(2006.01)
<i>B01J 23/32</i>	(2006.01)
<i>C07C 5/48</i>	(2006.01)
<i>C07C 5/42</i>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2008** **E 08859263 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014** **EP 2219782**

54 Título: **Método de preparación de 1,3-butadieno utilizando un catalizador mixto de ferrita de manganeso preparado mediante coprecipitación**

30 Prioridad:

12.12.2007 KR 20070129115

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2014

73 Titular/es:

SK INNOVATION CO., LTD. (50.0%)
99, Seorin-dong, Jongro-gu
Seoul 110-110, KR y
SK GLOBAL CHEMICAL CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

CHUNG, YOUNG MIN;
KWON, YONG TAK;
LEE, SEONG JUN;
KO, MIN SU;
KIM, YONG SEUNG;
SONG, IN KYU;
KIM, TAE JIN y
OH, SEUNG HOON

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 519 471 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

Método de preparación de 1,3-butadieno utilizando un catalizador mixto de ferrita de manganeso preparado mediante coprecipitación

5 [Sector técnico]

10 La presente invención se refiere a un método de preparación de 1,3-butadieno utilizando un catalizador mixto de ferrita de manganeso, según la reivindicación 1, a través de una reacción de deshidrogenación oxidativa, en la que una mezcla de C4 barata que contiene n-buteno, n-butano y otras impurezas, se utiliza directamente como reactante sin realizar un proceso adicional de separación de n-butano o extracción de n-buteno.

[Antecedentes técnicos]

15 El 1,3-butadieno, cuya demanda se está incrementando en mercados petroquímicos, se produce a través de un proceso de craqueo de nafta, una reacción de deshidrogenación directa de n-buteno, o una reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, y se suministra, a continuación, al mercado petroquímico. Entre ellos, el proceso de craqueo de nafta supone el 90% o más del suministro de butadieno, pero es problemático ya que deben establecerse nuevos centros de craqueo de nafta (NCC) para satisfacer la creciente demanda de butadieno, y ya que otras materias primas petroquímicas básicas aparte de butadieno son producidas excesivamente, puesto que el proceso de craqueo de nafta no es un proceso para producir solamente butadieno. Además, la reacción de deshidrogenación directa de n-buteno es problemática ya que es desfavorable termodinámicamente, y ya que se requieren condiciones de elevada temperatura y baja presión, puesto que es una reacción endotérmica, de modo que el rendimiento es muy bajo, con el resultado de que no es adecuado como proceso comercial [L.M. Madeira, M.F. Portela, Catal. Rev., volumen 44, página 247 (2002)].

20 La reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, que es una reacción para formar 1,3-butadieno y agua haciendo reaccionar n-buteno con oxígeno, es ventajosa ya que se forma agua estable como producto, de modo que la reacción es termodinámicamente favorable y la temperatura de reacción puede rebajarse. Por lo tanto, un proceso de producción de 1,3-butadieno a través de la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno puede ser un proceso alternativo eficaz para producir solamente butadieno. En particular, cuando se utiliza una mezcla de C4-refinado-3 o una mezcla de C4 que contiene impurezas, tales como n-butano y similares, como la fuente de suministro de n-buteno, existe una ventaja ya que el exceso de fracciones de C4 pueden convertirse en productos con un alto valor añadido. Específicamente, la mezcla de C4-refinado-3, que es un reactante utilizado en la presente invención, es una fracción de C4 barata obtenida separando compuestos útiles de una mezcla de C4 producida a través de craqueo de nafta. Más específicamente, una mezcla de C4-refinado-1 es una mezcla obtenida separando 1,3-butadieno de una mezcla de C4 producida a través de craqueo de nafta, una mezcla de C4-refinado-2 es una mezcla obtenida separando iso-butileno de la mezcla de C4-refinado-1, y una mezcla de C4-refinado-3 es una mezcla obtenida separando 1-buteno de la mezcla de C4-refinado-2. Por lo tanto, la mezcla de C4-refinado-3 o la mezcla de C4 en su mayor parte incluyen 2-buteno (trans-2-buteno y cis-2-buteno), n-butano y 1-buteno.

30 Tal como se ha descrito anteriormente, la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno (1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno) es una reacción para formar 1,3-butadieno y agua haciendo reaccionar n-buteno con oxígeno. Sin embargo, en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, muchas reacciones secundarias tales como oxidación completa etc., están predichas puesto que se utiliza oxígeno como reactante. Por esta razón, es muy importante desarrollar un catalizador que pueda suprimir estas reacciones secundarias en la mayor medida posible y que tenga una elevada selectividad por 1,3-butadieno. Los ejemplos de catalizadores utilizados actualmente para la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno incluyen un catalizador a base de ferrita [M.A. Gibson, J.W. Hightower, J. Catal., volumen 41, página 420 (1976) / W.R. Cares, J.W. Hightower, J. Catal., volumen 23, página 193 (1971) / R.J. Rennard, W.L. Kehl, J. Catal., volumen 21, página 282 (1971)], un catalizador a base de estaño [Y.M. Bakshi, R.N. Gur'yanova, A.N. Mal'yan, A.I. Gel'bshtein, Petroleum Chemistry U.S.S.R., volumen 7, página 177 (1967)], un catalizador a base de molibdato de bismuto [A.C.A.M. Bleijenberg, B.C. Lippens, G.C.A. Schuit, J. Catal., volumen 4, página 581 (1965) / Ph.A. Batist, B.C. Lippens, G.C.A. Schuit, J. Catal., volumen 5, página 55 (1966) / W.J. Linn, A.W. Sleight, J. Catal., volumen 41, página 134 (1976) / R.K. Grasselli, Handbook of Heterogeneous Catalysis, volumen 5, página 2302 (1997)] y similares.

35 Entre ellos, el catalizador a base de ferrita tiene una estructura de espinela de AF_2O_4 (A = Zn, Mg, Mn, Co, Cu y similares). Es conocido que la ferrita que tiene dicha estructura de espinela puede utilizarse como catalizador para una reacción de deshidrogenación oxidativa a través de la oxidación y reducción de iones de hierro y la interacción de iones de oxígeno y oxígeno gaseoso en cristales [M.A. Gibson, J.W. Hightower, J. Catal., volumen 41, página 420 (1976) / R.J. Rennard, W.L. Kehl, J. Catal., volumen 21, página 282 (1971)]. Las actividades catalíticas de catalizadores a base de ferrita son diferentes entre sí dependiendo del tipo de metales que constituyen los sitios de catión bivalente de la estructura de espinela. Entre ellos, se conoce que ferrita de zinc, ferrita de magnesio y ferrita de manganeso muestran buena actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno y, particularmente, se ha descrito que la ferrita de zinc tiene una mayor selectividad por 1,3-butadieno que otras ferritas metálicas [F.-Y. Qiu, L.-T. Weng, E. Sham, P. Ruiz, B. Delmon, Appl. Catal., volumen 51, página 235 (1989)].

Se describió en varios documentos de patente que se utilizaron catalizadores a base de ferrita de zinc en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno. Específicamente, respecto a la producción de 1,3-butadieno a través de la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando ferrita de zinc pura preparada mediante un método de coprecipitación, se describió que la reacción de deshidrogenación oxidativa de 2-buteno se realizó a 375°C utilizando un catalizador de ferrita de zinc que tiene una estructura de espinela pura, obteniendo de este modo un rendimiento del 41% [R.J. Rennard, W.L. Kehl, J. Catal., volumen 21, página 282 (1971)]. Además, se describió que 1,3-butadieno se obtuvo a un rendimiento del 21% a 420°C a través de una reacción de deshidrogenación oxidativa, en la que el 5% molar de 1-buteno se utilizó como reactante y se utilizó un catalizador de ferrita de zinc [J.A. Toledo, P. Bosch, M.A. Valenzuela, A. Montoya, N. Nava, J. Mol. Catal. A, volumen 125, página 53 (1997)].

Además, métodos de fabricación de un catalizador de ferrita de zinc, mediante los cuales puede producirse 1,3-butadieno con un mayor rendimiento durante un largo periodo de tiempo a través de pretratamiento y postratamiento realizado para incrementar la actividad y vida útil de un catalizador de ferrita de zinc en una reacción de deshidrogenación oxidativa, se dieron a conocer en varios documentos de patente [F.-Y. Qiu, L.-T. Weng, E. Sham, P. Ruiz, B. Delmon, Appl. Catal., volumen 51, página 235 (1989) / L.J. Crose, L. Bajars, M. Gabliks, patente de Estados Unidos No. 3.743.683 (1973) / J.R. Baker, patente de Estados Unidos No. 3.951.869 (1976)].

Se describió en varios documentos de patente que, además del anterior catalizador de ferrita de zinc, se utilizaron catalizadores a base de ferrita de manganeso en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno. Específicamente, cuando se produce 1,3-butadieno a través de la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando un catalizador de ferrita de manganeso pura preparado mediante un método de coprecipitación y un método de mezclado físico, se describió que el 1,3-butadieno se obtenía a un rendimiento del 51% a 475°C a través de una reacción de deshidrogenación oxidativa, en la que se utilizaba 2-buteno como reactante y se utilizaba el catalizador de ferrita de manganeso [P.M. Colling, J.C. Dean, patente de Estados Unidos No. 3.567.793 (1971) / H.E. Manning, patente de Estados Unidos No. 3.671.606 (1972)].

En la deshidrogenación oxidativa de n-buteno, el catalizador de ferrita de zinc mencionado anteriormente es problemático ya que deben añadirse óxidos metálicos para impedir la inactivación, debe llevarse a cabo un tratamiento ácido y se requieren complicados procedimientos postratamiento, y el catalizador de ferrita de manganeso es problemático ya que debe mantenerse una temperatura elevada durante la coprecipitación para producir un catalizador de ferrita de manganeso que tiene una estructura de espinela pura y el rendimiento de 1,3-butadieno obtenido utilizando el catalizador de ferrita de manganeso es menor que el obtenido utilizando el catalizador de ferrita de zinc [remítase a los documentos H.E. Manning, patente de Estados Unidos No. 3.671.606 (1972) / T.Kodama, M. Ookubo, S. Miura, Y. Kitayama, Mater. Res. Bull., volumen 31, página 1.501 (1996) / Z.J. Zhang, Z.L. Wang, B.C. Chakoumakos, J.S. Yin, J. Am. Chem. Soc., volumen 120, página 1.800 (1998)].

El documento Herranz T., y otros, 2006, Chem. Mater., 18, 2364-2375 se refiere a la síntesis, características estructurales y reactividad de óxidos mixtos de Fe-Mn preparados mediante microemulsión. El documento Zhang Z. J., y otros, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 1800-1804 se refiere a la dependencia de temperatura de la distribución catiónica y el estado de oxidación en nanocristales de ferrita de Mn-Fe magnéticos. El documento US 3.671.606 da a conocer deshidrogenación oxidativa utilizando ferrita de manganeso.

El documento Ding J., y otros, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 1979, 171, 309-314 describe la formación de una espinela de ferrita de Mn durante aleación mecánica. En el documento Tang Z. X., y otros, J. of Colloid and Interface Science, 1991, 146, 38-52, se da a conocer una preparación de partículas finas de ferrita de Manganeso a partir de una solución acuosa.

La reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno presenta otro problema ya que, cuando un reactante incluye una cantidad predeterminada o mayor de n-butano, el rendimiento de 1,3-butadieno disminuye [L.M. Welch, L.J. Croce, H.F. Christmann, Hydrocarbon Processing, página 131 (1978)]. Por lo tanto, en las tecnologías convencionales anteriores, se lleva a cabo una reacción de deshidrogenación oxidativa utilizando solamente n-buteno puro (1-buteno o 2-buteno) como reactante, resolviendo de este modo dicho problema. En la práctica, se utilizan reactantes que no contienen n-butano incluso en procesos comerciales que utilizan un catalizador de ferrita. Tal como se da a conocer en los anteriores documentos de patente, en el proceso catalítico para preparar 1,3-butadieno a partir de n-buteno a través de una reacción de deshidrogenación oxidativa, dado que se utiliza n-buteno puro como reactante, se requiere un proceso adicional de separación de n-buteno puro de una mezcla de C4, disminuyendo de este modo de forma inevitable la eficiencia económica.

[Características]

[Problema técnico]

Por lo tanto, para superar los problemas anteriores, los inventores de la presente invención descubrieron que, con el método según la reivindicación 1, puede prepararse 1,3-butadieno con alto rendimiento en el catalizador mixto de ferrita de manganeso usando una mezcla de C4 barata que incluye n-butano y n-buteno como reactante a través de

una reacción de deshidrogenación oxidativa sin realizar un proceso de separación de n-buteno adicional. En base a estos descubrimientos, la presente invención se completó.

5 Por consiguiente, la presente invención se ha realizado teniendo en mente los problemas anteriores que surgen en la técnica anterior, y se da a conocer un método de producción de 1,3-butadieno con alto rendimiento, en el que el catalizador mixto de ferrita de manganeso preparado tiene excelente actividad catalítica, y puede sintetizarse y reproducirse fácilmente, dado que no se requieren procesos adicionales para mejorar la actividad del catalizador e incrementar la vida útil del mismo.

10 Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un método de preparación de 1,3-butadieno con alto rendimiento realizando una reacción de deshidrogenación oxidativa en el catalizador mixto de ferrita de manganeso producido a través del método, según la reivindicación 1, utilizando directamente una mezcla de C4 barata como reactante sin realizar un proceso de separación de n-buteno adicional.

15 [Solución técnica]

Para cumplir los objetivos anteriores, la presente invención da a conocer un método de producción de 1,3-butadieno, que incluye:

20 (A) proporcionar un gas mixto de una mezcla de C4, aire y vapor como reactante;
 (B) hacer pasar de forma continua al reactante a través de una capa de catalizador soportada con un catalizador mixto de ferrita de manganeso para llevar a cabo una reacción de deshidrogenación oxidativa y
 (C) obtener 1,3-butadieno a partir de la capa de catalizador,

25 en el que el catalizador mixto de ferrita de manganeso se prepara

(A) proporcionando una solución acuosa de precursores que incluye un precursor de manganeso y un precursor de hierro, en la que la relación atómica de hierro (Fe) con respecto a manganeso (Mn) es de 1,8 a 2,4, en el que el precursor de hierro se selecciona entre el grupo que comprende cloruro ferroso tetrahidratado, cloruro ferroso hexahidratado, cloruro ferroso dihidratado, cloruro férrico hexahidratado, nitrato ferroso hexahidratado, nitrato ferroso nonahidratado, nitrato férrico hexahidratado y nitrato férrico nonahidratado, y el precursor de manganeso se selecciona entre el grupo que comprende cloruro de manganeso, cloruro manganoso tetrahidratado, cloruro mangánico, tetracloruro de manganeso, nitrato de manganeso hexahidratado, nitrato de manganeso tetrahidratado y nitrato de manganeso monohidratado;
 30 (B) mezclando la solución acuosa de precursores con una solución alcalina que tiene una concentración molar de 1,5 a 4,0 M a una temperatura de 10 a 40°C para formar una solución coprecipitada;
 (C) lavando y filtrando la solución coprecipitada para obtener un catalizador sólido;
 (D) secando el catalizador sólido a de 70 a 200°C; y
 (E) tratando térmicamente el catalizador sólido seco a de 350 a 800°C;

40 y en el que el catalizador mixto de ferrita de manganeso comprende óxido de hierro (α -Fe₂O₃) y óxido de hierro y manganeso (MnFeO₃), y el catalizador tiene picos en intervalos de 2-teta de 18,78 ~ 18,82, 24,18 ~ 24,22, 33,2 ~ 33,24, 35,64 ~ 35,68, 40,9 ~ 40,94, 45,22 ~ 45,26, 49,56 ~ 49,6, 54,22 ~ 54,26, 55,24 ~ 55,28, 57,92 ~ 57,96, 62,56 ~ 62,6, 64,04 ~ 64,08, 66,02 ~ 66,06, 72,16 ~ 72,2 y 75,78 ~ 75,82 en análisis por difracción de rayos X con Cu-K α , λ = 1,54056 Å.

45 [Efectos ventajosos]

Tal como se describe en el presente documento, puede obtenerse un catalizador mixto de ferrita de manganeso, que tiene una estructura y un procedimiento de síntesis sencillos y alta reproducibilidad. Cuando se utiliza el catalizador mixto de ferrita de manganeso, puede prepararse 1,3-butadieno directamente utilizando una mezcla de C4 que incluye n-butano a una concentración elevada como reactante a través de una reacción de hidrogenación oxidativa sin realizar un proceso de separación de n-butano adicional y también puede obtenerse 1,3-butadieno, que tiene elevada actividad, con alto rendimiento durante un largo periodo de tiempo.

55 Además, según la presente invención, dado que el 1,3-butadieno, que es altamente útil en la industria petroquímica, puede prepararse a partir de una mezcla de C4 o una mezcla de C4 refinado-3, que tiene poco uso, una fracción de C4 puede tener un alto valor añadido. Además, puede obtenerse un proceso para producir solamente 1,3-butadieno sin establecer nuevamente un centro de craqueo de nafta (NCC), de modo que la demanda de 1,3-butadieno pueda satisfacerse, mejorando de este modo la eficiencia económica en comparación con procesos convencionales.

60 [Descripción de los dibujos]

La figura 1 es un gráfico que muestra los resultados de análisis por difracción de rayos X de un tipo de catalizador mixto de ferrita de manganeso, según el ejemplo de preparación 1 descrito en el presente documento; la figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de análisis por difracción de rayos X de un tipo de catalizador de

ferrita de zinc, según el ejemplo de preparación 2; y

la figura 3 es un gráfico que muestra los resultados de análisis por difracción de rayos X de un tipo de catalizador puro de ferrita de manganeso, según el ejemplo de preparación 3.

5 [Mejor modo]

En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle.

10 Tal como se ha descrito anteriormente, se da a conocer un método de producción de un catalizador mixto de ferrita de manganeso a través de un método de coprecipitación que se realiza a una temperatura de 10 ~ 40°C, preferentemente, 15 ~ 30°C, y un método de preparación de 1,3-butadieno a través de la deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando el catalizador mixto de ferrita de manganeso producido. En el método de preparación de 1,3-butadieno, puede prepararse 1,3-butadieno utilizando una mezcla de C4 como reactante sin realizar un proceso de separación de n-butano adicional.

15 Un catalizador mixto de ferrita de manganeso, tal como se describe en el presente documento, se utiliza como catalizador para preparar 1,3-butadieno con alto rendimiento a través de la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno. Dado que el catalizador mixto de ferrita de manganeso puede producirse a través de procesos sencillos, éste puede reproducirse fácilmente. Además, el catalizador mixto de ferrita de manganeso muestra actividad elevada en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, en comparación con una ferrita de manganeso pura que tiene una estructura de espinela.

20 Es preferente que precursores de cloruro y precursores de nitrato, que se disuelven fácilmente en agua destilada utilizada como disolvente, se utilicen como precursor de manganeso y precursor de hierro para preparar el catalizador mixto de ferrita de manganeso. Específicamente, el precursor de hierro se selecciona entre el grupo que comprende cloruro ferroso tetrahidratado, cloruro ferroso hexahidratado, cloruro ferroso dihidratado, cloruro férrico hexahidratado, nitrato ferroso hexahidratado, nitrato ferroso nonahidratado, nitrato férrico hexahidratado y nitrato férrico nonahidratado, y el precursor de manganeso se selecciona entre el grupo que comprende cloruro manganoso, cloruro manganoso tetrahidratado, cloruro mangánico, tetracloruro de manganeso, nitrato de manganeso hexahidratado, nitrato de manganeso tetrahidratado y nitrato de manganeso monohidratado.

25 La cantidad del precursor de manganeso y el precursor de hierro se ajustan de modo que la relación atómica (Fe/Mn) de hierro (Fe) con respecto a manganeso (Mn) sea de 1,8 ~ 2,4. Posteriormente, el precursor de manganeso y el precursor de hierro se disuelven, cada uno, en agua destilada y, a continuación, se mezclan entre sí para formar una solución acuosa de precursores. En este caso, cuando la relación atómica de hierro (Fe) con respecto a manganeso (Mn) se desvía del intervalo de 1,8 ~ 2,4, el manganeso no puede infiltrarse fácilmente en una red cristalográfica de hierro, o la actividad catalítica se vuelve baja.

30 Mientras tanto, para coprecipitar los precursores de manganeso y hierro a temperatura ambiente, se prepara adicionalmente una solución alcalina que tiene una concentración molar de 1,5 ~ 4,0 M, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido sódico que tiene una concentración molar de 3 M. Cuando la concentración molar de la solución alcalina está por debajo de 1,5 M, es difícil formar una estructura mixta de ferrita de manganeso y, cuando la concentración molar de la misma está por encima de 4,0 M, es difícil eliminar iones metálicos enlazados con grupos hidróxido, por ejemplo, iones de sodio (Na) en el caso de hidróxido sódico en el momento del lavado, disminuyendo de este modo la actividad catalítica. Esto es mucho más preferente, dado que atañe a la formación de la estructura de catalizador mixto de ferrita de manganeso y el postratamiento que la concentración molar de la solución alcalina se ajuste en un intervalo de 2 ~ 3 M. Como solución alcalina utilizada para coprecipitar el precursor de manganeso y el precursor de hierro, pueden utilizarse otras soluciones alcalinas que incluyen agua amoniacal además de la solución acuosa de hidróxido sódico. Mientras tanto, la solución alcalina muestra un pH de 9 ~ 14.

35 La solución acuosa de precursores que incluye los precursores de manganeso y hierro se inyecta en la solución alcalina a una temperatura de 10°C ~ 40°C para obtener ferrita de manganeso mixta a partir de los precursores de manganeso y hierro. En este caso, para coprecipitar suficientemente los precursores de manganeso y hierro, la solución acuosa de precursores y la solución alcalina se agitan durante 2 ~ 12 horas (preferentemente 6 ~ 12 horas) para formar una solución precipitada.

40 En este caso, cuando la coprecipitación de los precursores de manganeso y hierro se lleva a cabo a menos de 10°C, los precursores de manganeso y hierro no están suficientemente coprecipitados, de modo que se forman enlaces extremadamente inestables, causando de este modo reacciones secundarias que no pueden controlarse fácilmente en el momento de utilizar un catalizador. Además, cuando la coprecipitación de los mismos se lleva a cabo a más de 40°C, la actividad catalítica se deteriora, lo que no es preferente. Por lo tanto, es preferente que la coprecipitación de los mismos se lleve a cabo a una temperatura de 15 ~ 30°C, más preferentemente 15 ~ 25°C.

45 La solución precipitada agitada está suficientemente separada en fases para precipitar un catalizador sólido, y, a continuación, la solución precipitada separada en fases se lava y, a continuación, se filtra utilizando un filtro de vacío

para obtener una muestra de precipitado sólido.

La muestra de precipitado sólido obtenida se seca a una temperatura de 70 ~ 200°C, preferentemente 120 ~ 180°C, durante 24 horas. Posteriormente, la muestra de precipitado sólido seca se introduce en un horno eléctrico, y, a continuación, se trata térmicamente a una temperatura de 350 ~ 800°C, preferentemente 500 ~ 700°C, para producir un catalizador mixto de ferrita de manganeso.

Según el ejemplo de preparación 1, como resultado de comparar las características de fase de las muestras de catalizador producidas utilizando un método de coprecipitación a temperatura ambiente a través de análisis por difracción de rayos X, se descubrió que se formaba ferrita de manganeso mixta que incluye óxido de hierro (α -Fe₂O₃) y óxido de hierro y manganeso (MnFeO₃), no ferrita de manganeso de fase única (con referencia a la figura 1). En contraste, se descubrió que, en el caso del catalizador respectivo producido en los ejemplos de preparación 2 y 3, se formaban ferrita de zinc de fase única y ferrita de manganeso de fase única (con referencia a las figuras 2 y 3).

Por lo tanto, el catalizador para preparar 1,3-butadieno, según la presente invención, es un catalizador mixto de ferrita de manganeso que puede producirse convenientemente a temperatura ambiente sin realizar procesos de pretratamiento y postratamiento adicionales y que tiene una elevada reproducibilidad.

El catalizador mixto de ferrita de manganeso, tal como se describe en el presente documento, tiene picos en intervalos de 2-teta de 18,78~ 18,82, 24,18 ~ 24,22, 33,2~ 33,24, 35,64~ 35,68, 40,9~ 40,94, 45,22~ 45,26, 49,56~ 49,6, 54,22~54,26, 55,24~55,28, 57,92~57,96, 62,56~62,6, 64,04~66,06, 72,16~72,2 y 75,78~75,82 en análisis por difracción de rayos X. Y entre estos picos, el pico más prominente se ve en el intervalo de 2-teta de 33,2~33,24.

La presente invención da a conocer un método de preparación de 1,3-butadieno utilizando una mezcla de C4 o una mezcla de C4-refinado-3 en el catalizador mixto de ferrita de manganeso formado mediante un proceso de coprecipitación a temperatura ambiente a través de una reacción de deshidrogenación oxidativa sin realizar un proceso de separación de n-butano adicional para suministrar n-buteno.

Según el ejemplo experimental 1 de la presente invención, se lleva a cabo una reacción catalítica fijando catalizador en polvo en un reactor lineal de acero inoxidable, e instalando el reactor lineal de acero inoxidable en un horno eléctrico, manteniendo de este modo la temperatura de reacción de la capa de catalizador constante, y haciendo pasar, a continuación, de forma continua reactantes a través de la capa de catalizador provista en el reactor lineal de acero inoxidable.

La temperatura de reacción para llevar a cabo una reacción de deshidrogenación oxidativa se mantiene a 300~600°C, preferentemente 350~500°C y, más preferentemente, 400°C. La cantidad de l catalizador se ajusta de modo que la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) del reactante sea 1~3h⁻¹, preferentemente 1~2h⁻¹ y, más preferentemente, 300~600h⁻¹, en base a n-buteno. El reactante es un gas mixto de una mezcla de C4, aire y vapor, y la relación de volumen de mezclado de la mezcla de C4: aire: vapor en el reactante es 1:0,5~10:1~50, y preferentemente 1:2~4:10~30. Cuando la relación de volumen de mezclado de la misma se desvía de este intervalo, no puede obtenerse el rendimiento de butadieno deseado, y pueden surgir problemas de seguridad debido a una rápida reacción exotérmica, lo cual es indeseable.

En la presente invención, n-buteno y oxígeno, que son reactantes para la reacción de deshidrogenación oxidativa, se suministran en forma de gas mixto. Una mezcla de C4 o una mezcla de C4-refinado-3, que es una fuente de suministro de n-buteno, se suministra utilizando una bomba de pistón y aire, que es otro reactante, se suministra en cantidades ajustadas de forma precisa utilizando un controlador del flujo másico. Se suministra vapor, que es conocido que es eficaz para eliminar el calor de reacción causado por la reacción de deshidrogenación oxidativa y mejorar la selectividad por 1,3-butadieno, al interior de un reactor inyectando agua en fase líquida utilizando un controlador del flujo másico y vaporizándola simultáneamente. Es decir, la temperatura de una entrada de agua en el reactor se mantiene a 300~450°C, y preferentemente 350~450°C, de modo que el agua inyectada en el reactor utilizando el controlador del flujo másico se vaporice inmediatamente, con el resultado de que el agua vaporizada se mezcla con otros reactantes (mezcla de C4 y aire) y pasa simultáneamente a través de una capa de catalizador en el reactor.

Entre los reactantes de la presente invención, la mezcla de C4 incluye el 0,5 ~ 50% en peso de n-butano, el 40~99% en peso de n-buteno, y el 0,5 ~ 10% en peso de un resto de los mismos, que es una mezcla de C4 diferente de n-butano y n-buteno. Los ejemplos de constituyentes del resto incluyen iso-butano, ciclobutano, metil ciclobutano, iso-buteno y similares.

Cuando se utiliza el catalizador mixto de ferrita de manganeso, tal como se describe en el presente documento, puede producirse 1,3-butadieno con alto rendimiento a partir de n-buteno incluido en un reactante realizando la reacción de deshidrogenación oxidativa utilizando una mezcla de C4 barata o mezcla de C4-refinado-3 que incluye n-buteno como reactante. En particular, incluso cuando se utiliza una mezcla de C4 que incluye una gran cantidad

de n-butano, que se conoce que suprime la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, directamente como reactante, puede obtenerse elevada actividad y elevada selectividad por 1,3-butadieno.

Además, la presente invención es ventajosa ya que el catalizador mixto de ferrita de manganeso descrito en el presente documento se prepara utilizando una tecnología de síntesis directa de catalizador, en lugar de tecnologías subsidiarias, tal como sustitución catalítica o tratamiento catalítico convencional, de modo que la composición del catalizador mixto de ferrita de manganeso y el procedimiento de síntesis del mismo sean sencillos, con el resultado de que el catalizador mixto de ferrita de manganeso se sintetice fácilmente, y pueda producirse 1,3-butadieno a partir de una mezcla de C4 o mezcla de C4-refinado-3 que contiene impurezas, con alto rendimiento.

[Modo para la invención]

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, pero el alcance de la presente invención no está limitado a ellos.

Ejemplo de preparación 1

Producción de catalizador mixto de ferrita de manganeso

Para producir un catalizador mixto de ferrita de manganeso, se utilizó cloruro de manganeso tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como precursor de manganeso, y se utilizó cloruro de hierro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor de hierro. Tanto el precursor de zinc como el precursor de hierro son materiales que se disuelven fácilmente en agua destilada. Se disolvieron 198 g de cloruro de manganeso tetrahidratado y 541 g de cloruro de hierro hexahidratado en agua destilada (1000 ml), se mezclaron entre sí y, a continuación, se agitaron suficientemente para formar una solución acuosa de precursores. Posteriormente, después de que se confirmó que los precursores estaban completamente disueltos en agua destilada, la solución acuosa de precursores se vertió gota a gota sobre una solución acuosa de hidróxido sódico (6000 ml) que tenía una concentración de 3 M a un ritmo constante para formar una solución mixta. La solución mixta se agitó suficientemente utilizando un agitador magnético a temperatura ambiente durante 12 horas, y, a continuación, se dejó a temperatura ambiente durante 12 horas para la separación de fases. Posteriormente, la solución mixta agitada y dejada se lavó utilizando una cantidad suficiente de agua destilada y, a continuación, se filtró utilizando un filtro sensible a la presión para obtener una muestra sólida, y la muestra sólida obtenida se secó a 160°C durante 24 horas. La muestra sólida seca se trató térmicamente en un horno eléctrico a una temperatura de 650°C ; durante 3 horas en atmósfera de aire, produciendo de este modo un catalizador de fase mixta de ferrita de manganeso. La fase del catalizador producido se confirmó a través de análisis por difracción de rayos X en base a las siguientes condiciones, y los resultados del mismo se muestran en la tabla 1 y en la figura 1. A partir de la tabla 1 y la figura 1, puede verse que el catalizador producido a temperatura ambiente es un catalizador mixto de ferrita de manganeso que incluye óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y óxido de hierro y manganeso (MnFeO_3).

<Condiciones de análisis por difracción de rayos X>

Generador de rayos X: 3 kW, rayo de Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$)

Voltaje del tubo: 40 kV

Corriente del tubo: 40 mA

Intervalo de medición de 2-Teta: 5 grados ~ 90 grados

Amplitud de muestreo: 0,02 grados

Velocidad de barrido: 5 grados de 2-Teta/minuto

Rendija de divergencia: 1 grado

Rendija de dispersión: 1 grado

Rendija de recepción: 0,15 mm

[Tabla 1]

Resultados del análisis por difracción de rayos X de catalizador de fase mixta de ferrita de manganeso	
2 Teta	
18,8	55,26
24,2	57,94
33,22	62,58
35,66	64,06
40,92	66,06
45,24	72,18
49,58	75,80
54,24	

Ejemplo de preparación 2

Producción de catalizador de ferrita de zinc

5 Se produjo un catalizador de ferrita de zinc de fase única utilizando el mismo método que en el ejemplo de preparación 1, excepto que se utilizaron 136 g de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) como precursor de zinc en lugar del precursor de manganeso. A partir de la figura 2, puede verse a través del análisis por difracción de rayos X que el catalizador producido en el ejemplo de preparación 2 es un catalizador de ferrita de zinc de fase única.

10 Ejemplo de preparación 3

Producción de catalizador de ferrita de manganeso de fase única

15 Se produjo un catalizador de ferrita de manganeso de fase única utilizando el mismo método que en el ejemplo de preparación 1, excepto que la temperatura de coprecipitación se mantuvo a $70^\circ C$ y la temperatura de horneado se mantuvo a $475^\circ C$. Los resultados de análisis por difracción de rayos X del catalizador producido en el ejemplo de preparación 3 se muestran en la figura 3

20 A partir de la figura 3, puede verse que el catalizador producido en el ejemplo de preparación 3 es un catalizador de ferrita de manganeso de fase única.

Ejemplo 1

25 Reacción de deshidrogenación oxidativa de mezcla de C4-refinado-3 o mezcla de C4 en catalizador mixto de ferrita de manganeso

La reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno se llevó a cabo utilizando el catalizador mixto de ferrita de manganeso producido en el ejemplo de preparación 1, con las siguientes condiciones experimentales.

30 En la presente invención, se utilizó una mezcla de C4 como reactante en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, y la composición de la misma se muestra en la tabla 2. La mezcla de C4, que es un reactante, se introdujo en un reactor en forma de gas mixto junto con aire y vapor, y se utilizó un reactor lineal de lecho fijo de acero inoxidable como reactor.

35 La relación de composición del reactante se ajustó en base a la cantidad de n-buteno en la mezcla de C4, y se ajustó de modo que la relación de mezclado de n-buteno:aire:vapor era de 1:3:20. El vapor, que se formó vaporizando agua en fase líquida a $350^\circ C$, se mezcló con otros reactantes, tales como la mezcla de C4 y aire, y, a continuación, se introdujo en el reactor. La cantidad de la mezcla de C4 se controló utilizando una bomba de pistón, y la cantidad de aire y vapor se controló mediante un controlador del flujo másico.

40 La reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno se llevó a cabo ajustando la cantidad de catalizador de modo que la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV), como caudal del reactante, era de $1,5\text{ h}^{-1}$, en base a la cantidad de n-buteno en la mezcla de C4, y la temperatura de la capa de catalizador en el reactor de lecho fijo, como temperatura de reacción, se mantuvo a $400^\circ C$. El producto obtenido después de la reacción incluía dióxido de carbono que es un producto secundario obtenido a través de oxidación completa, productos secundarios obtenidos a través de craqueo, productos secundarios obtenidos a través de isomerización, y n-butano incluido en el reactante, además del 1,3-butadieno objetivo. El producto se analizó utilizando cromatografía de gases. En la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, la tasa de conversión de n-buteno, la selectividad por 1,3-butadieno y el rendimiento de 1,3-butadieno a través del catalizador mixto de ferrita de manganeso se calcularon utilizando las siguientes fórmulas matemáticas, respectivamente.

[Fórmula matemática 1]

$$\text{Tasa de conversión (\%)} = \frac{\text{Número de moles de n-buteno que reaccionan}}{\text{Número de moles de n-buteno suministrados}} \times 100$$

[Fórmula matemática 2]

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Número de moles de 1,3-butadieno formados}}{\text{Número de moles de n-buteno que reaccionan}} \times 100$$

55

[Fórmula matemática 3]

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Número de moles de 1,3-butadieno formados}}{\text{Número de moles de n-buteno suministrados}} \times 100$$

[Tabla 2]

Composición de mezcla de C4 utilizada como reactante		
Composición	Fórmulas moleculares	% en peso
i-butano	C ₄ H ₁₀	0
n-butano	C ₄ H ₁₀	26,8
metil ciclopropano	C ₄ H ₈	0,1
trans-2-buteno	C ₄ H ₈	44,1
1-buteno	C ₄ H ₈	6,6
Isobutileno	C ₄ H ₈	0
cis-2-buteno	C ₄ H ₈	21,9
ciclobutano	C ₄ H ₈	0,5
i-pentano	C ₅ H ₁₂	0
total		100,00

Ejemplo experimental 1

5 Actividad de catalizador mixto de ferrita de manganeso, catalizador de ferrita de zinc de fase única y catalizador de ferrita de manganeso de fase única

Los catalizadores producidos en los ejemplos de preparación 1 a 3 se aplicaron a la deshidrogenación oxidativa de una mezcla de C4 como en el ejemplo 1, y los resultados de los mismos se muestran en la tabla 3. Cuando se utilizó el catalizador mixto de ferrita de manganeso producido en los ejemplos de preparación 1, 100 horas después de la reacción de deshidrogenación oxidativa, la tasa de conversión de n-buteno era del 68%, la selectividad por 1,3-butadieno era del 90%, y el rendimiento de 1,3-butadieno era del 61,2%. Además, 1000 horas después de la reacción de deshidrogenación oxidativa, la tasa de conversión de n-buteno era del 70%, la selectividad por 1,3-butadieno era del 91,5%, y el rendimiento de 1,3-butadieno era del 64,05%. A partir de estos resultados, puede verse que, cuando se utiliza un catalizador mixto de ferrita de manganeso, incluso 1000 o más horas o después de la reacción de deshidrogenación oxidativa, el catalizador no está inactivado, y la actividad de la misma se mantiene elevada durante un largo periodo de tiempo.

[Tabla 3]

Ejemplos de preparación	Tasa de conversión de n-buteno (%)		Selectividad por 1,3-butadieno (%)		Rendimiento de 1,3-butadieno (%)	
	100 horas después de la reacción	1000 horas después de la reacción	100 horas después de la reacción	1000 horas después de la reacción	100 horas después de la reacción	1000 horas después de la reacción
1	68	70	90	91,5	61,2	64,05
2*	60	54	92	92	55,2	49,7
3*	62	63	80	80	49,6	50,4

* Ejemplo comparativo de preparación

20

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de 1,3-butadieno utilizando un catalizador mixto de ferrita de manganeso, que comprende:

- 5 (A) proporcionar un gas mixto de una mezcla de C4, aire y vapor como reactante;
 (B) hacer pasar de forma continua al reactante a través de una capa de catalizador soportada con un catalizador mixto de ferrita de manganeso para llevar a cabo una reacción de deshidrogenación oxidativa y
 (C) obtener 1,3-butadieno a partir de la capa de catalizador,

10 en el que el catalizador mixto de ferrita de manganeso se prepara

- 15 (A) proporcionando una solución acuosa de precursores que incluye un precursor de manganeso y un precursor de hierro, en la que la relación atómica de hierro (Fe) con respecto a manganeso (Mn) es de 1,8 a 2,4, en el que el precursor de hierro se selecciona entre el grupo que comprende cloruro ferroso tetrahidratado, cloruro ferroso hexahidratado, cloruro ferroso dihidratado, cloruro férrico hexahidratado, nitrato ferroso hexahidratado, nitrato ferroso nonahidratado, nitrato férrico hexahidratado y nitrato férrico nonahidratado, y el precursor de manganeso se selecciona entre el grupo que comprende cloruro manganeso, cloruro manganeso tetrahidratado, cloruro mangánico, tetracloruro de manganeso, nitrato de manganeso hexahidratado, nitrato de manganeso tetrahidratado y nitrato de manganeso monohidratado;
 20 (B) mezclando la solución acuosa de precursores con una solución alcalina que tiene una concentración molar de 1,5 a 4,0 M a una temperatura de 10 a 40°C para formar una solución coprecipitada;
 (C) lavando y filtrando la solución coprecipitada para obtener un catalizador sólido;
 25 (D) secando el catalizador sólido a de 70 a 200°C; y
 (E) tratando térmicamente el catalizador sólido seco a de 350 a 800°C;

30 y en el que el catalizador mixto de ferrita de manganeso comprende óxido de hierro (α -Fe₂O₃) y óxido de hierro y manganeso (MnFeO₃), y el catalizador tiene picos en intervalos de 2-teta de 18,78 ~ 18,82, 24,18 ~ 24,22, 33,2 ~ 33,24, 35,64 ~ 35,68, 40,9 ~ 40,94, 45,22 ~ 45,26, 49,56 ~ 49,6, 54,22 ~ 54,26, 55,24 ~ 55,28, 57,92 ~ 57,96, 62,56 ~ 62,6, 64,04 ~ 64,08, 66,02 ~ 66,06, 72,16 ~ 72,2 y 75,78 ~ 75,82 en análisis por difracción de rayos X con Cu-K α , λ = 1,54056 Å.

35 2. Método de preparación de 1,3-butadieno, según la reivindicación 1, en el que la mezcla de C4 comprende del 0,5 al 50% en peso de n-butano, del 40 al 99% en peso de n-buteno, y del 0,5 al 10% en peso de un resto de otros constituyentes del mismo.

40 3. Método de preparación de 1,3-butadieno, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que en la etapa (B) de la preparación del catalizador, dicho catalizador mixto de ferrita de manganeso, la etapa (B) se lleva a cabo a una temperatura de 15 a 25°C.

FIG. 1

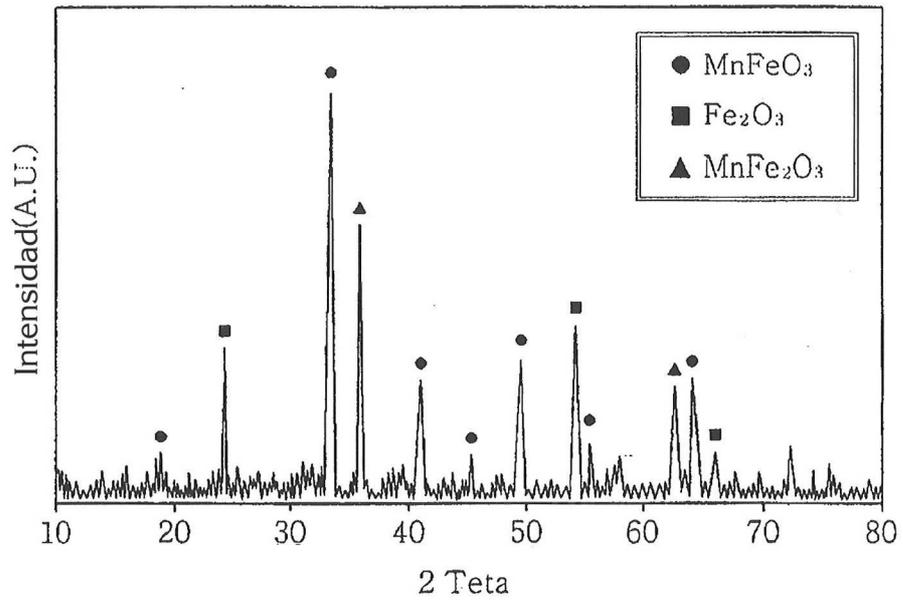


FIG. 2

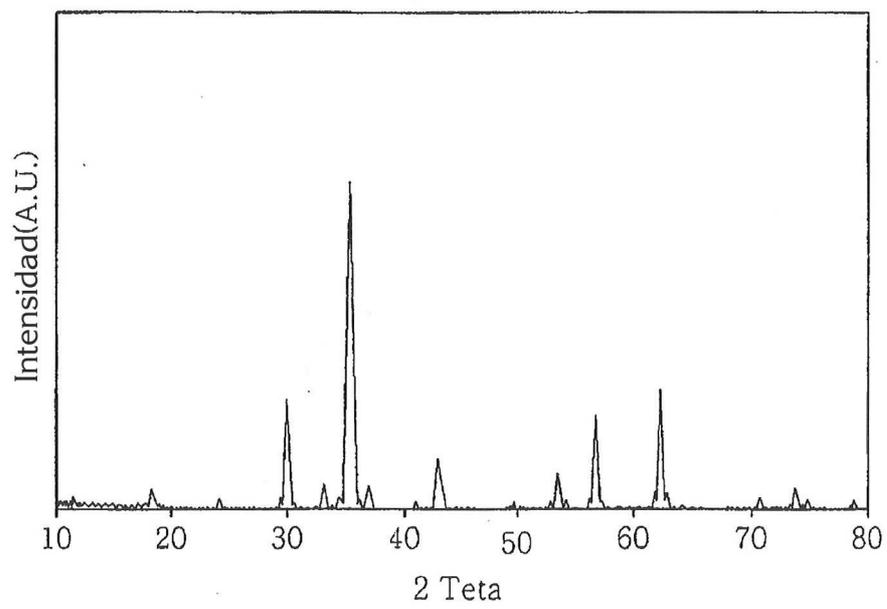


FIG. 3

