

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 556**

51 Int. Cl.:

C07C 5/32

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2009 E 09724254 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2256101**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 1,3-butadieno a partir de buteno normal mediante la utilización de un reactor de doble lecho de flujo continuo**

30 Prioridad:

28.03.2008 KR 20080029032

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

10.12.2015

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (50.0%)
99, Seorin-dong, Jongro-gu
Seoul 110-110, KR y
SNU R&DB FOUNDATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHUNG, YOUNG MIN;
KWON, YONG TAK;
KIM, TAE JIN;
LEE, SEONG JUN;
KIM, YONG SEUNG;
OH, SEUNG HOON;
SONG, IN KYU;
KIM, HEE SOO;
JUNG, JI CHUL y
LEE, HO WON**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 553 556 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 preparación de 1,3-butadieno a partir de buteno normal mediante la utilización de un reactor de doble lecho de flujo continuo

5

[Sector técnico]

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de 1,3-butadieno utilizando un reactor de doble lecho de flujo continuo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de 1,3-butadieno, en el que un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc muestran diferentes actividades de reacción entre sí con respecto a los isómeros de n-buteno (1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno) en la hidrogenación oxidativa de n-buteno, y así se configura un reactor de doble lecho de flujo continuo utilizando los catalizadores, produciendo de este modo 1,3-butadieno de alto valor añadido utilizando una mezcla C4 de bajo coste, que incluyen n-butano, n-buteno y similares, como reactivos sin eliminar adicionalmente el n-butano o refinar el n-buteno.

15

[Antecedentes técnicos]

La demanda y el valor del 1,3-butadieno, que se utiliza como intermedio de productos petroquímicos en el mercado petroquímico, ha ido aumentando gradualmente en todo el mundo. Los procedimientos para producir 1,3-butadieno pueden incluir en gran medida el craqueo de nafta, la deshidrogenación directa de n-buteno y la deshidrogenación oxidativa de n-buteno. Entre éstos, el procedimiento de craqueo de nafta es problemático porque se consume una gran cantidad de energía debido a la alta temperatura de reacción y porque se debe instalar un nuevo craqueador de nafta para satisfacer la creciente demanda de 1,3-butadieno. Además, el procedimiento de craqueo de nafta es problemático porque el procedimiento de craqueo de nafta no es un procedimiento independiente para la producción de solamente 1,3-butadieno, de manera que la inversión y el funcionamiento de un craqueador de nafta no se pueden adaptar de manera óptima a la producción y la demanda de 1,3-butadieno, y se producen de manera excesiva otras fracciones básicas, además de 1,3-butadieno. Por lo tanto, se requiere un procedimiento independiente para la producción de solamente 1,3-butadieno. Como alternativa al procedimiento independiente, existe un procedimiento de producción de 1,3-butadieno mediante una reacción de hidrogenación de n-buteno. La reacción de deshidrogenación de n-buteno incluye una reacción de deshidrogenación directa y una reacción de deshidrogenación oxidativa. Dado que la reacción de deshidrogenación directa de n-buteno es una reacción endotérmica, requiere condiciones de reacción de alta temperatura y condiciones de reacción de baja presión termodinámica, y de este modo el rendimiento de 1,3-butadieno es muy bajo, de manera que no es adecuada como procedimiento comercial [M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung, J. Catal., volumen 109, página 463 (1988)/E.A. Mamedov, V.C. Corberan, Appl. Catal. A, volumen 127, página 1 (1995)/LM. Madeira, M.F. Portela, Catal, Rev., volumen 44, página 247 (2002)].

20

25

30

35

40

45

50

55

Por lo tanto, la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno se considera gradualmente como una alternativa eficaz que es un procedimiento independiente y puede hacer frente de forma flexible al cambio de situación del mercado del 1,3-butadieno. La reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, que es una reacción que produce el 1,3-butadieno y agua mediante la reacción de n-buteno con oxígeno, es termodinámicamente ventajosa porque se forma agua estable como producto de reacción. Además, la deshidratación oxidativa de n-buteno es ventajosa en comparación con la deshidratación directa de n-buteno porque se puede obtener un alto rendimiento de 1,3-butadieno incluso a una temperatura de reacción baja debido a que la deshidratación oxidativa de n-buteno es una reacción exotérmica, mientras que la deshidratación directa de n-buteno es una reacción endotérmica, y porque se puede utilizar comercialmente porque no necesita un suministro de calor adicional. Por lo tanto, un procedimiento de producción de 1,3-butadieno utilizando la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno puede convertirse en un procedimiento independiente eficaz capaz de satisfacer la creciente demanda de 1,3-butadieno. En particular, el procedimiento de producción de 1,3-butadieno utilizando la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno es ventajoso porque, en el caso en el que se utiliza como reactivo un catalizador que puede obtener un alto rendimiento de 1,3-butadieno, incluso cuando se utiliza una mezcla de C4 que incluye impurezas, tales como n-butano y similares, se puede utilizar en la práctica una mezcla de refinado-3 de C4 o una mezcla de C4 como fuente de suministro de n-buteno y, de este modo, se puede convertir una fracción de C4 excedente económica en productos de alto valor añadido.

60

65

Tal como se ha descrito anteriormente, dado que la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno es una reacción que produce 1,3-butadieno y agua mediante la reacción de n-buteno con oxígeno y tiene muchas ventajas en comparación con otros procedimientos para la producción de 1,3-butadieno, puede resultar una alternativa para la producción de solamente 1,3-butadieno. Sin embargo, se espera que tengan lugar muchas reacciones secundarias, tales como la oxidación completa y similares, porque el oxígeno se utiliza como reactivo en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, de manera que lo más importante es desarrollar un catalizador que pueda mantener una alta actividad mediante el control de la capacidad de oxidación, suprimir las reacciones secundarias al máximo grado y aumentar la selectividad de 1,3-butadieno.

Hasta ahora, entre los ejemplos de catalizadores utilizados en la deshidrogenación oxidativa de n-buteno se incluyen

catalizadores a base de molibdato de bismuto [A.C.A.M. Bleijenberg, B.C. Lippens, G.C.A. Schuit, J. Catal., volumen, página 581 (1965)/Ph.A. Batist, B.C. Lippens, G.C.A. Schuit, J. Catal., volumen 5, página 55 (1966)/M.W.J. Wolfs, Ph.A. Batist, J. Catal., volumen 32, página 25 (1974)/W.I. Linn, A.W. Sleight, J. Catal., volumen 41, página 134 (1976)/W. Ueda, K. Asakawa, C.-L. Chen, Y. Moro-oka, T. Ikawa, J. Catal., volumen 101, página 360 (1986)/J.C. Jung, H. Kim, A.S. Choi, Y.-M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.-H. Oh, I.K. Song, J. Mol. Catal. A, volumen 259, página 166 (2006)/Y. Morooka, W. Ueda, Adv. Catal., volumen 40, página 233 (1994)/R.K. Grasselli, Handbook of Heterogeneous Catalysis ("Manual de catálisis heterogénea"), volumen 5, página 2302 (1997)]; catalizadores a base de ferrita [R.J. Rennard, W.L. Kehl, J. Catal., volumen 21, página 282 (1971)/W.R. Cares, J.W. Hightower, J. Catal., volumen 23, página 193 (1971)/M.A. Gibson, J.W. Hightower, J. Catal., volumen 41, página 420 (1976)/H.H. Kung, M.C. Kung, Adv. Catal., volumen 33, página 159 (1985)/J.A. Toledo, M.A. Valenzuela, H. Armendáriz, G. Aguilar-Rios, B. Zapata, A. Montoya, N. Nava, P. Salas, I. Schifter, Catal. Lett., volumen 30, página 279 (1995)]; catalizadores 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. ("Química del petróleo en la URSS"), volumen 7, página 177 (1967)]; y similares.

El mecanismo de reacción de la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno nunca se ha conocido con precisión, pero se sabe que se cortan enlaces C-H del n-buteno y, simultáneamente, tiene lugar la reacción de oxidación-reducción del propio catalizador. Por lo tanto, se han utilizado catalizadores de óxido compuestos que tienen una estructura cristalina específica, incluyendo iones metálicos que tienen diversos estados de oxidación en la reacción de hidrogenación oxidativa [W.R. Cares, J.W. Hightower, J. Catal., volumen 23, página 193 (1971)]. Por lo tanto, todos los catalizadores anteriores son catalizadores de óxido compuestos que tienen una estructura cristalina específica. Entre los catalizadores anteriores, se ha descrito que los catalizadores a base de molibdato de bismuto y los catalizadores a base de ferrita muestran una alta actividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno [F.-Y. Qiu, L.-T. Weng, E. Sham, P. Ruiz, B. Delmon, Appl. Catal., volumen 51, página 235 (1989)/B. Grzybowska, J. Haber, J. Komorek, J. Catal., volumen 25, página 25 (1972)/J.C. Jung, H. Kim, Y.S. Kim, Y.-M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.-H. Oh, I.K. Song, Appl. Catal. A, volumen 317, página 244 (2007)].

Entre los catalizadores de óxido compuestos utilizados en la deshidrogenación oxidativa de n-buteno, los catalizadores a base de molibdato de bismuto incluyen catalizadores de molibdato de bismuto puros formados solamente por óxido de bismuto y molibdeno y catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes formados mediante la adición de diversos componentes metálicos a los catalizadores de molibdato de bismuto puro. Los catalizadores de molibdato de bismuto puro existen en varias fases. Se sabe que los catalizadores de molibdato de bismuto puros existentes en tres fases, tales como molibdato de α -bismuto ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), molibdato de β -bismuto ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) y molibdato de γ -bismuto (Bi_2MoO_6), se pueden utilizar en la práctica [B. Grzybowska, J. Haber, J. Komorck, J. Catal., volumen 25, página 25 (1972)/A.P.V. Soares, L.K. Kimitrov, M.C.A. Oliveira, L. Hilaire, M.F. Portela, R.K. Grasselli, Appl. Catal. A, volumen 253, página 191 (2003)/J.C. Jung, H. Kim, A.S. Choi, Y.-M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.-H. Oh, I.K. Song, Catal. Commun., volumen 8, página 625 (2007)]. Sin embargo, un procedimiento de producción de 1,3-butadieno utilizando un catalizador de molibdato de bismuto puro mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno es difícil de utilizar comercialmente, ya que el aumento del rendimiento de 1,3-butadieno utilizando este procedimiento está limitado [Y. Moro-oka, W. Ueda, Adv. Catal., volumen 40, página 233 (1994)]. Por consiguiente, a efectos de aumentar la actividad de un catalizador de molibdato de bismuto en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, se ha investigado un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, que incluye diversos componentes metálicos, además de bismuto y molibdeno [M.W.J. Wolfs, Ph. A. Batist, J. Catal., volumen 32, página 25 (1974)/S. Takenaka, A. Iwamoto, patente de Estados Unidos No. 3.764.632 (1973)].

Los catalizadores a base de molibdato de bismuto con múltiples componentes se dieron a conocer en varios documentos y patentes. Concretamente, en el documento [M.W.J. Wolfs, Ph.A. Batist, J. Catal., volumen 32, página 25 (1974)] se dio a conocer que el 1,3-butadieno se obtuvo con un rendimiento del 69% mediante la realización de una reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando un catalizador de óxido compuesto constituido por níquel, cesio, bismuto y molibdeno a 520°C; en el documento [S. Takenaka, H. Shimizu, A. Iwamoto, Y. Kuroda, patente de Estados Unidos 3.998.867 (1976)] se dio a conocer que el 1,3-butadieno se obtuvo con un rendimiento máximo del 62% mediante la realización de una reacción de deshidrogenación oxidativa de una mezcla de C₄, que incluye n-butano y n-buteno, utilizando un catalizador de óxido compuesto constituido por cobalto, hierro, bismuto, magnesio, potasio y molibdeno a 470°C; y en el documento [S. Takenaka, A. Iwamoto, patente de Estados Unidos 3.764.632 (1973)] se dio a conocer que el 1,3-butadieno se obtuvo con un rendimiento máximo del 96% mediante la realización de una reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando un catalizador de óxido compuesto constituido por níquel, cobalto, hierro, bismuto, fósforo, potasio y molibdeno a 320°C.

En el procedimiento de producción de 1,3-butadieno utilizando los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes descritos en los documentos y patentes anteriores, se obtiene un alto rendimiento de 1,3-butadieno mediante la utilización de 1-buteno, que es un isómero de n-buteno que tiene una actividad de reacción relativamente elevada, como reactivo, o, cuando se utiliza una mezcla de C₄, que incluye n-butano y n-buteno, como reactivo, se utiliza un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes muy complicado, que incluye seis o más tipos de componentes metálicos combinados en una proporción predeterminada. Es decir, existe el problema de que los componentes metálicos deben añadirse de forma continua a efectos de aumentar la actividad catalítica, de manera que la estructura del catalizador es muy complicada y el mecanismo para

la preparación del catalizador también es complicado, con el resultado de que es difícil producir el catalizador de manera repetitiva.

Paralelamente, entre los catalizadores de óxido compuestos anteriores, distintos de los catalizadores a base de molibdato de bismuto, los catalizadores a base de ferrita, que se sabe que tienen una alta actividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, tienen una estructura de espinela. De manera específica, cada uno de los catalizadores a base de ferrita está representado por AFe_2O_4 ($A = Zn, Mg, Mn, Co, Cu$ o similar), y tiene una estructura cristalina en la que los átomos de oxígeno (O) constituyen un cristal cúbico, y los átomos de A y Fe están parcialmente enlazados entre los átomos de oxígeno (O) [S. Bid, S.K. Pradhan, Mater. Chem. Phys., volumen 82, página 27 (2003)]. Esta ferrita de estructura de espinela tiene un número de oxidación de 2 ó 3, y se puede utilizar en la práctica como un catalizador para una reacción de deshidrogenación oxidativa para producir 1,3-butadieno a partir de n-buteno a través de la oxidación-reducción de iones de hierro y la interacción entre iones de oxígeno en el cristal y los gases de oxígeno [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)].

En relación con la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, en varios documentos y patentes se dieron a conocer las utilidades prácticas de los catalizadores a base de ferrita. Concretamente, en el documento [R.J. Rennard, W.L. Kehl, J. Catal., volumen 21, página 282 (1971)] se dio a conocer que el 1,3-butadieno se obtuvo con un rendimiento del 41% mediante la realización de una reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando un catalizador de ferrita de zinc, que se prepara mediante un procedimiento de coprecipitación y tiene una estructura de espinela pura, a 375°C; en el documento [J.A. Toledo, P. Bosch, M.A. Valenzuela, A. Montoya, N. Nava, J. Mol. Catal. A, volumen 125, página 53 (1997)] se dio a conocer que el 1,3-butadieno se obtuvo con un rendimiento del 21% mediante la realización de una reacción de deshidrogenación oxidativa del 5% molar de 1-buteno (5% molar de oxígeno, 90% molar de helio) utilizando un catalizador de ferrita de zinc a 420°C; y en el documento [B.L. Yang, D.S. Cheng, S.B. Lee, Appl. Catal., volumen 70, página 161 (1991)] se dio a conocer que el 1,3-butadieno se obtuvo con un rendimiento del 47% mediante la realización de una reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno (1-buteno: oxígeno: agua: helio = 2: 4: 20: 38) utilizando un catalizador de ferrita de magnesio a 450°C. Además, en los procedimientos de realización de una reacción de deshidrogenación oxidativa utilizando catalizadores a base de ferrita, la actividad de n-buteno en la reacción de deshidrogenación oxidativa se incrementó mediante la realización adicional de un tratamiento previo y un tratamiento posterior en los que se añaden aditivos al catalizador o mediante la mezcla física del catalizador con óxidos metálicos para permitir que el catalizador funcione como un cocatalizador [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)/W.-Q. Xu, Y. G. Yin, G.-Y. Li. S. Chen, Appl. Catal. A, volumen 89, página 131 (1992)].

Además de los procedimientos para mejorar la actividad de los catalizadores a base de ferrita mediante los procedimientos de preparación del catalizador de ferrita de zinc a través del tratamiento previo, el tratamiento posterior y la mezcla física como intentos para aumentar la actividad del propio catalizador, se han descrito procedimientos para aumentar la actividad del catalizador a través de la deformación de la estructura de espinela mediante la sustitución parcial de cationes de zinc de valencia dos o cationes de hierro de valencia tres por otros cationes metálicos. En particular, en los documentos [J.A. Toledo, P. Bosch, M.A. Valenzuela, A. Montoya, N. Nava, J. Mol. Catal. A, volumen 125, página 53 (1997)/R.J. Rennard Jr., R.A. Innes, H.E. Swift, J. Catal., volumen 30, página 128 (1973)] se da a conocer que, cuando se utiliza un catalizador en el que hierro, como componente catiónico de valencia tres, está sustituido parcialmente por cromo o aluminio, aumenta la actividad catalítica.

Los catalizadores a base de ferrita anteriores utilizados en la deshidrogenación oxidativa de n-buteno son catalizadores de ferrita monofásica o catalizadores de ferrita con múltiples componentes cuando otros óxidos metálicos actúan como cocatalizadores, y se preparan mediante coprecipitación. En los procedimientos de preparación de un catalizador de ferrita mediante coprecipitación, en general, el catalizador de ferrita se sintetiza mediante la adición de una solución acuosa de precursores de metales y precursores de hierro, incluyendo la solución acuosa cationes bivalentes, a una solución muy alcalina [L.J. Crose, L. Bajars, M. Gabliks, patente de Estados Unidos No. 3.743.683 (1973)/J.R. Baker, patente No. 3.951.869 (1976)].

En el procedimiento de producción de 1,3-butadieno mediante la realización de una reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando catalizadores a base de ferrita, los catalizadores de ferrita monofásica puros tienen una actividad baja en comparación con catalizadores de ferrita con múltiples componentes [J.A. Toledo, P. Bosch, M.A. Valenzuela, A. Montoya, N. Nava, J. Mol. Catal. A, volumen 125, página 53 (1997)/R.J. Rennard Jr., R.A. Innes, H.E. Swift, J. Catal., volumen 30, página 128 (1973)]. Sin embargo, cuando se utilizan catalizadores de ferrita sustituidos parcialmente por metales o catalizadores de ferrita con múltiples componentes, el 1,3-butadieno se puede producir con un alto rendimiento en comparación con la utilización de catalizadores de ferrita monofásica puros. Sin embargo, los catalizadores de ferrita sustituidos parcialmente por metales o los catalizadores de ferrita con múltiples componentes son difíciles de utilizar comercialmente porque no se pueden preparar de manera repetitiva. Además, dado que una mezcla de C₄, que es un reactivo utilizado en la presente invención, incluye diversos componentes, además de n-butano, que se sabe que deterioran la actividad del catalizador en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno [L.M. Welch, L.J., Crose, H.F. Christmann, Hydrocarbon Processing

("Procesado de hidrocarburos"), página 131 (1978)], existe el problema de que pueden llevarse a cabo reacciones secundarias por diversos componentes que constituyen el catalizador de ferrita con múltiples componentes.

5 Por consiguiente, los inventores de la presente invención desarrollaron un nuevo procedimiento de preparación de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, que incluye sólo cuatro tipos de componentes metálicos, sin realizar procedimientos complicados, teniendo el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes una reproducibilidad excelente y una actividad elevada en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, y un nuevo procedimiento de preparación de un catalizador de ferrita de zinc monofásica. Hasta la
10 fecha, no se han descrito intentos de maximizar el rendimiento del 1,3-butadieno utilizando la acción sinérgica atribuible a la diferencia en la actividad de reacción entre el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y el catalizador de ferrita monofásica.

15 El documento WO 2007/11929 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de 1,3-butadieno a partir de n-buteno utilizando un catalizador de molibdato de bismuto. El 1,3-butadieno se puede preparar a través de la deshidrogenación oxidativa utilizando directamente una mezcla de C4 que incluye n-buteno y n-butano como reactivos.

[Características]

20 [Problema técnico]

25 De este modo, los inventores de la presente invención han investigado de forma continua a efectos de superar los problemas convencionales mencionados anteriormente. Como resultado, desarrollaron un nuevo procedimiento de preparación de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, que incluye sólo cuatro tipos de componentes metálicos, sin realizar procedimientos complicados, teniendo el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes una reproducibilidad excelente y una actividad elevada en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, y un nuevo procedimiento de preparación de un catalizador de ferrita de zinc monofásica. Además, observaron que el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y el catalizador de ferrita de zinc monofásica desarrollados mostraban características diferentes entre sí en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno. Concretamente, observaron que la actividad de reacción del catalizador de ferrita de zinc monofásica a 2-buteno de los isómeros de n-buteno en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno es mayor que la actividad de reacción del mismo a 1-buteno, mientras que la actividad de reacción del catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes a 1-buteno de los isómeros de n-buteno en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno es mayor que la actividad de reacción del mismo a 2-buteno. Una mezcla de C4 utilizada en la presente invención incluye principalmente n-butano y n-buteno, y n-buteno incluye tres isómeros (1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno). Por lo tanto, los inventores de la presente invención han intentado desarrollar un procedimiento de reacción catalítica para proporcionar una actividad elevada a todos los isómeros de n-buteno a través de la acción sinérgica del catalizador de ferrita monofásica que tiene una actividad de reacción a 2-buteno excelente y el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes que tiene una actividad de reacción a 1-buteno excelente. A efectos de desarrollar este procedimiento de reacción catalítica, se aplican estos dos catalizadores a un reactor de flujo continuo, completando así la presente invención.

45 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento de producción de 1,3-butadieno utilizando un reactor de doble lecho de flujo continuo, de manera que se pueda incrementar el rendimiento de 1,3-butadieno mediante la utilización directa de una mezcla de C4 como reactivo sin llevar a cabo un procedimiento de separación del n-butano de la mezcla de C4 o un procedimiento de extracción del n-buteno de la misma, dado que se utilizan simultáneamente el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y el catalizador de ferrita de zinc monofásica que tienen diferentes características de reacción entre sí a isómeros de n-buteno.

50 Otro objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento de preparación de un catalizador de ferrita de zinc monofásica puro y un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, que incluye cuatro tipos de componentes metálicos, en el que el catalizador de ferrita de zinc monofásica puro y el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes tienen diferentes características de reacción entre sí y se cargan en un reactor de doble lecho de flujo continuo para la producción de 1,3-butadieno.

[Solución técnica]

60 A efectos de lograr los objetivos anteriores, un aspecto de la presente invención da a conocer un procedimiento de producción de 1,3-butadieno utilizando un reactor de doble lecho de flujo continuo, que comprende: a) cargar el reactor de doble lecho de flujo continuo con un primer catalizador a base de molibdato de bismuto y una capa de segundo catalizador a base de ferrita para formar una primera capa de catalizador y una segunda capa de catalizador, de manera que se dispone una capa de cuarzo entre las primera y segunda capas de catalizador para separar las primera y segunda capas de catalizador; b) hacer pasar un reactivo que incluye una mezcla de C4 que contiene n-buteno, aire y vapor de agua a través de las capas de catalizador del reactor de doble lecho de flujo continuo para llevar a cabo una reacción de deshidrogenación oxidativa; y c) obtener 1,3-butadieno mediante la

reacción de deshidrogenación oxidativa.

En el procedimiento, el primer catalizador se prepara mediante: a1) disposición de una primera solución que incluye un precursor de un metal, que tiene cationes bivalentes, seleccionado entre el grupo que comprende manganeso, cobalto y níquel, un precursor de hierro, y un precursor de bismuto; b1) disposición de una segunda solución en la que se disuelve un precursor de molibdeno; c1) goteo de la primera solución en la segunda solución para formar una solución de coprecipitación; d1) agitación de la solución de coprecipitación durante 1 ~ 2 horas y, a continuación, eliminación de la humedad de la misma para obtener una muestra sólida; y e1) secado de la muestra sólida a 150 ~ 200°C y, a continuación, tratamiento térmico de la muestra sólida secada a 400 ~ 600°C. Además, el segundo catalizador se prepara mediante: a2) disolución de un precursor de zinc y un precursor de hierro en agua destilada para formar una solución acuosa de precursores; b2) mezcla de una solución de hidróxido de sodio que tiene una concentración molar de 1,5 - 4,0 M con la solución acuosa de precursores para formar una solución mixta que tiene un pH de 6 - 10; c2) filtrado de la solución mixta para obtener un catalizador sólido; d2) secado del catalizador sólido a 70 ~ 200°C; y e2) tratamiento térmico del catalizador sólido secado a 350 ~ 800°C.

[Efectos ventajosos]

Según la presente invención, se preparan un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, que incluye cuatro tipos de componentes metálicos, y un catalizador de ferrita de zinc coprecipitados en una solución con el pH ajustado, que son catalizadores que muestran una actividad elevada en la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-buteno, y, a continuación, se configura un reactor de doble lecho de flujo continuo utilizando los dos catalizadores para combinar las diferentes características de reacción de los dos catalizadores, de manera que puede maximizarse la actividad de los dos catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-buteno, obteniendo de este modo un alto rendimiento del 1,3-butadieno. En la presente invención, el reactor de doble lecho de flujo continuo es ventajoso porque se puede aplicar directamente a un procedimiento disponible en el mercado, ya que el 1,3-butadieno se puede obtener con un alto rendimiento solamente mediante la separación física de los dos catalizadores entre sí, a la vez que se utiliza directamente el reactor catalítico existente utilizado en la industria petroquímica sin la introducción de un aparato de reacción adicional ni el cambio del procedimiento existente.

Además, según la presente invención, el 1,3-butadieno se puede producir mediante la deshidrogenación oxidativa del n-buteno incluido en una mezcla de C4 que contiene una gran cantidad de n-butano sin la eliminación del n-butano de la mezcla de C4 o la separación del n-buteno de la misma, debido a la utilización del reactor de doble lecho de flujo continuo.

Además, dado que el procedimiento de producción del 1,3-butadieno, según la presente invención, a diferencia de los procedimientos convencionales de producción del 1,3-butadieno que utilizan el craqueo de nafta, es un procedimiento independiente de la producción de solamente 1,3-butadieno mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-buteno, se puede hacer frente de manera activa al cambio en la demanda de 1,3-butadieno, permitiendo de este modo que el 1,3-butadieno se produzca de manera óptima dependiendo de la demanda del mercado. Además, según la presente invención, una mezcla de C4 o refinado-3 de C4, que tienen un valor de utilización bajo en la industria petroquímica, puede producir directamente 1,3-butadieno que tiene un valor de utilización elevado, de manera que las fracciones de C4 económicas se pueden convertir en productos de alto valor añadido, ampliando de este modo la utilización del petróleo y la reducción del consumo de energía.

[Descripción breve de los dibujos]

La figura 1 es un gráfico que muestra el resultado del análisis por difracción de rayos X de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, según el ejemplo de preparación 1 de la presente invención;

La figura 2 es un gráfico que muestra el resultado del análisis por difracción de rayos X de un catalizador de ferrita de zinc, según el ejemplo de preparación 3 de la presente invención;

La figura 3 es un gráfico que compara los resultados de la reacción del ejemplo 1, el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 3; y

La figura 4 es un gráfico que muestra los cambios en la actividad de reacción a isómeros n-buteno en un reactor de doble lecho de flujo continuo, según los ejemplos 1 y 2 de la presente invención.

[Mejor modo]

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

Tal como se ha descrito anteriormente, la presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de 1,3-butadieno, en el que se preparan mediante coprecipitación un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes que tiene una reproducibilidad excelente debido a sus componentes simples y ruta de síntesis, y un catalizador de ferrita de zinc, y, a continuación, se configura un reactor de doble lecho de flujo continuo utilizando los dos catalizadores, y, a continuación, sea llevada a cabo una reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno mediante el reactor de doble lecho de flujo continuo, produciendo de este modo el 1,3-butadieno. Además, la presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de 1,3-butadieno con un alto rendimiento

mediante la utilización de una mezcla de C4 que contiene una gran cantidad de n-butano como un reactivo sin llevar a cabo un procedimiento de eliminación del n-butano de la mezcla de C4 ni un procedimiento de separación del n-butano de la misma.

5 El reactor de doble lecho de flujo continuo para la producción de 1,3-butadieno se puede fabricar cambiando el procedimiento de carga del catalizador de un reactor catalítico convencional y, de este modo, puede utilizarse comercialmente directamente sin llevar a cabo procedimientos adicionales. El reactor de doble lecho de flujo continuo tiene una estructura de doble lecho que incluye un primer lecho de catalizador formado de un catalizador a base de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un segundo lecho de catalizador formado de un catalizador a base de ferrita. Estos dos catalizadores se cargan juntos en un reactor de lecho fijo convencional y se separan físicamente el uno del otro por una capa de cuarzo que no tiene reactividad y es conocido como un material muy estable, incluso a temperatura elevada, y, se forman, de este modo, capas de catalizador independientes, respectivamente.

10
15 Concretamente, la expresión "mezcla de C4" utilizada en la presente invención se refiere al refinado 3 de C4 que permanece después de la separación de los compuestos útiles de una mezcla de C4 producida mediante el craqueo de nafta, y el refinado 3 de C4 es una mezcla de C4 que incluye principalmente 2-buteno (trans-2-buteno y cis-2-buteno), n-butano y 1-buteno.

20 Como catalizadores para la producción de 1,3-butadieno, que se cargan en el reactor de doble lecho de flujo continuo de la presente invención a efectos de obtener el 1,3-butadieno con un alto rendimiento en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, tal como se ha descrito anteriormente, se utilizan un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes (un primer catalizador) que contiene cuatro tipos de componentes metálicos y un catalizador de ferrita de zinc monofásica puro (un segundo catalizador).

25 Tal como se ha descrito anteriormente, el primer catalizador, que es un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes que contiene cuatro tipos de componentes metálicos, está compuesto por un componente metálico que tiene cationes divalentes, un componente metálico que tiene cationes trivalentes, bismuto y molibdeno. El primer catalizador se puede formar en diversos catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes mediante el control del tipo de sus constituyentes y la proporción de composición de los mismos. Se puede utilizar manganeso, cobalto o níquel, preferentemente, cobalto, como el componente metálico que tiene cationes divalentes. Según una realización de la presente invención, el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes compuesto por cobalto, hierro, bismuto y molibdeno muestra la actividad más elevada en la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-buteno.

30
35 Paralelamente, se pueden utilizar todos los tipos de precursores metálicos para la preparación de un molibdato de bismuto con múltiples componentes siempre y cuando se utilicen habitualmente en el sector relacionado. En la presente invención, se utiliza nitrato de cobalto como precursor del cobalto, se utiliza nitrato de hierro como precursor del hierro, se utiliza nitrato de bismuto como precursor del bismuto y se utiliza molibdato de amonio como precursor del molibdeno. El catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes se puede preparar cambiando la proporción en la composición de los precursores. Sin embargo, a efectos de maximizar el rendimiento del 1,3-butadieno utilizando el reactor de doble lecho de flujo continuo, la proporción en la composición de los precursores de cobalto/hierro/bismuto/molibdeno se ajusta a 1 ~ 10/1 ~ 5/0,1 ~ 2/5 ~ 20, preferentemente, 9/3/1/12.

40
45 Los precursores de cobalto, hierro y bismuto se disuelven simultáneamente en agua destilada y el precursor de molibdeno se disuelve por separado en agua destilada y, a continuación, las dos soluciones precursoras se mezclan entre sí. En este caso, a efectos de aumentar la solubilidad de los precursores, se puede añadir una solución de ácido (por ejemplo, una solución de ácido nítrico) etc. Cuando los precursores están completamente disueltos, se añade la solución de precursores que incluye cobalto, hierro y bismuto a la solución de precursor que incluye molibdeno para coprecipitar los componentes metálicos. La solución mezclada se agita durante 0,5 - 24 horas, preferentemente, durante 1 - 2 horas, de manera que los componentes metálicos coprecipitan suficientemente. Se extraen el agua y otros componentes líquidos de la solución mezclada agitada utilizando un separador de vacío o centrífugo, obteniendo de este modo una muestra sólida. La muestra sólida obtenida se seca durante 24 horas a 20 ~ 300°C, preferentemente, a 150 ~ 200°C, para formar un catalizador sólido. El catalizador sólido formado se coloca en un horno eléctrico y, a continuación, se trata térmicamente a 300 ~ 800°C, preferentemente, a 400 ~ 600°C, más preferentemente, a 450 ~ 500°C, preparando de este modo un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes.

50
55 Paralelamente, el segundo catalizador es un catalizador de ferrita de zinc monofásica utilizado para obtener 1,3-butadieno con un alto rendimiento en la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-buteno, y se cambian sus características catalíticas dependiendo de las condiciones de preparación y, de este modo, también se cambia su actividad catalítica. Los inventores de la presente invención fabricaron un catalizador de ferrita de zinc que muestra una actividad elevada en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno mediante el ajuste preciso del pH y descubrieron que se cambia la actividad del catalizador de ferrita de zinc en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno dependiendo del pH de la solución de coprecipitado. Es decir, el segundo catalizador muestra una actividad excelente en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno cuando el pH de la solución

precipitada del precursor de zinc y el precursor de hierro se ajusta a un intervalo de 6 a 10, preferentemente, 9. En relación con el pH, cuando el pH de la solución precipitada es menor que 6, existe el problema de que se forme óxido de α -hierro (α -Fe₂O₃) (III) que tiene una selectividad baja de 1,3-butadieno y, cuando el pH de la misma es mayor que 10, existe el problema de que se reduzca la actividad de reacción del segundo catalizador, reduciendo de este modo el rendimiento del 1,3-butadieno. El precursor de zinc y el precursor de hierro para la preparación del catalizador de ferrita de zinc se pueden utilizar sin limitación, siempre y cuando se utilicen de manera habitual en el sector relacionado. En general, se pueden utilizar cloruro de zinc, cloruro de hierro, nitrato de zinc y nitrato de hierro como el precursor de zinc y el precursor de hierro. En la presente invención, se utilizan cloruro de zinc y cloruro de hierro como el precursor de zinc y el precursor de hierro.

La cantidad del precursor de zinc y el precursor de hierro se ajusta, de manera que la proporción del número de átomos de hierro con respecto al número de átomos de zinc se encuentre en el intervalo de 1,5 ~ 2,5, preferentemente, 2, y a continuación, el precursor de zinc y el precursor de hierro se disuelven en agua destilada para mezclarlos entre sí. En la presente invención, cuando la proporción del número de átomos de hierro con respecto al número de átomos de zinc se desvía del intervalo de 1,5 ~ 2,5, es difícil introducir átomos de zinc en una red cristalina de átomos de hierro, y la actividad catalítica disminuye. Paralelamente, a efectos de coprecipitar la ferrita de zinc, se prepara adicionalmente una solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración de 1,5 ~ 4,0 M, preferentemente, 3 M. Cuando la concentración de la solución acuosa de hidróxido de sodio está por debajo de 1,5 M, es difícil formar una estructura de ferrita, y, cuando la concentración de la misma está por encima de 4,0 M, es difícil eliminar los iones de sodio unidos con grupos hidroxilo, deteriorando de este modo la actividad catalítica.

A efectos de obtener ferrita de zinc a partir del precursor de zinc y el precursor de hierro, se inyecta una solución acuosa de precursores en agua destilada. En este caso, la solución acuosa de precursores se inyecta en agua destilada junto con la solución acuosa de hidróxido de sodio preparada, a la vez que se mantiene constante el pH de la solución acuosa de hidróxido de sodio, para formar una solución de coprecipitación. La solución de coprecipitación se mantiene a un pH de 6 ~ 10, preferentemente, 9, y se agita durante 2 ~ 12 horas, preferentemente, durante 6 ~ 12 horas, para que coprecipite de manera suficiente. La solución de coprecipitación agitada se separa en fases durante un tiempo suficiente para precipitar el catalizador sólido y, a continuación, se hace pasar a través de un filtro sensible a la presión para obtener una muestra sólida. La muestra sólida obtenida se seca durante 16 horas a 70 ~ 200°C, preferentemente, a 120 ~ 180°C y, a continuación, la muestra sólida secada se coloca en un horno eléctrico y, a continuación, se trata térmicamente a 350 ~ 800°C, preferentemente, a 500 ~ 700°C, para preparar un catalizador de ferrita de zinc monofásica pura.

Según la presente invención, la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno sea llevada a cabo mediante los procedimientos de: adsorción de n-buteno que es un reactivo en un catalizador; reacción del oxígeno existente en la red del catalizador con dos átomos de hidrógeno del n-buteno adsorbido en el catalizador para producir 1,3-butadieno y agua; y llenado de los sitios vacantes de oxígeno de la red cristalina del catalizador con oxígeno, que es un reactivo. Por lo tanto, la actividad de reacción del catalizador está influenciada por los sitios en los que el n-buteno se puede activar mediante la adsorción de n-buteno en el catalizador y está influenciada por las propiedades de oxígeno existente en la red cristalina del catalizador. Por esta razón, se puede predecir fácilmente que el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y el catalizador de ferrita de zinc que tienen diferentes estructuras cristalinas son diferentes entre sí en las actividades catalíticas de los mismos en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, debido a que son diferentes entre sí en los sitios en los que el n-buteno se puede adsorber y activar y en las propiedades del oxígeno existente en la red cristalina del catalizador. En particular, según una realización de la presente invención, el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y el catalizador de ferrita de zinc muestran diferentes actividades catalíticas entre sí a isómeros de n-buteno. Concretamente, dado que el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes tiene una buena actividad de reacción a 1-buteno entre los isómeros de n-buteno, se prevé que aumente su actividad a una reacción de deshidrogenación oxidativa a medida que aumenta el contenido de 1-buteno en la mezcla de C₄. Además, dado que el catalizador de ferrita de zinc tiene una buena actividad de reacción a 2-buteno entre los isómeros de n-buteno en comparación con 1-buteno, se prevé que la reacción de deshidrogenación oxidativa de 2-buteno sea predominante en comparación con la reacción de deshidrogenación oxidativa de 1-buteno cuando se utiliza una mezcla de C₄ que incluye tanto 1-buteno como 2-buteno. Por consiguiente, los inventores de la presente invención predijeron que la actividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno en una mezcla de C₄ puede maximizarse cuando se utilizan simultáneamente dos catalizadores que tienen propiedades diferentes entre sí con respecto a los isómeros de n-buteno y, de este modo, podían producir 1,3-butadieno con un alto rendimiento utilizando un reactor de doble lecho de flujo continuo que puede aprovechar las ventajas de los dos catalizadores según una realización de la presente invención.

Un reactor para conseguir el efecto sinérgico de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc se configura en gran medida de dos maneras. En primer lugar, los dos catalizadores se mezclan entre sí mecánicamente para formar una capa de reacción individual y, a continuación, se realiza la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno en la capa de reacción individual. En segundo lugar, los dos catalizadores se separan físicamente y se cargan en un reactor de doble lecho de flujo continuo y, a continuación, se realiza la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno en el reactor de doble lecho de flujo continuo. Sin embargo, se descubrió a partir de realizaciones de la presente invención, que la mezcla física de los

dos catalizadores no es adecuada para llevar a cabo el objetivo de la presente invención. Por lo tanto, se verificó a partir de realizaciones de la presente invención, que el reactor de doble lecho de flujo continuo, en el que el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y el catalizador de ferrita de zinc están físicamente separados para formar dos capas de catalizador independientes, es adecuado para llevar a cabo el objetivo de la presente invención.

El reactor de doble lecho de flujo continuo se configura de dos maneras a efectos de cargar los dos catalizadores. En la primera manera, el reactor de doble lecho de flujo continuo se configura, de manera que la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno sea llevada a cabo por el catalizador de ferrita de zinc y, a continuación, sea llevada a cabo por el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes. En cambio, en la segunda manera, la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno es llevada a cabo por el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y, a continuación, es llevada a cabo por el catalizador de ferrita de zinc. Se espera que las dos maneras aumenten el rendimiento de 1,3-butadieno por el efecto sinérgico en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno debido a la utilización del reactor de doble lecho de flujo continuo. Sin embargo, se ha determinado que la manera de configuración del reactor de doble lecho de flujo continuo se puede seleccionar de manera adecuada dependiendo del contenido de isómeros de n-buteno (1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno). En la presente invención, se verificó que el reactor de doble lecho de flujo continuo configurado de manera que la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno sea llevada a cabo por el catalizador de ferrita de zinc y, a continuación, sea llevada a cabo por el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes es más adecuado que el reactor de doble lecho de flujo continuo configurado de manera que la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno sea llevada a cabo por el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y, a continuación, sea llevada a cabo por el catalizador de ferrita de zinc. La razón de esto se determina porque la cantidad de 2-buteno en una mezcla de C4 utilizado como reactivo de la presente invención es mayor que la cantidad de 1-buteno en la misma. En general, en la industria petroquímica, el valor de utilidad del 1-buteno es más elevado que el del 2-buteno y, de este modo, la mayor parte de las mezclas de C4 incluyen una mayor cantidad de 2-buteno que de 1-buteno. Por lo tanto, es más preferente que la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno sea llevada a cabo por el catalizador de ferrita de zinc y, a continuación, sea llevada a cabo por el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, y este hecho se verificó mediante realizaciones de la presente invención. Sin embargo, en la configuración del reactor de doble lecho de flujo continuo para llevar a cabo el objetivo de la presente invención, el orden de carga de los dos catalizadores no se limita a ésta, y puede cambiarse dependiendo del contenido de isómeros de n-buteno en el reactivo.

El reactor de doble lecho de flujo continuo utilizado en la presente invención se puede configurar fácilmente sin proporcionar aparatos de reacción adicionales o cambiar el reactor. Es decir, el reactor de doble lecho de flujo continuo, que incluye una capa de catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y una capa de catalizador de ferrita de zinc separados físicamente entre sí, sólo puede configurarse mediante la carga del catalizador de ferrita de zinc, cuarzo en polvo y la capa de molibdato de bismuto con múltiples componentes a efectos de ponerlos en contacto con el reactivo. En la presente invención, los dos catalizadores están separados entre sí por la capa de cuarzo en polvo. Se ha determinado que el cuarzo es adecuado para la separación física de los dos catalizadores porque es estable y no reacciona con la mezcla de C4, incluso a temperatura elevada. Sin embargo, a efectos de conseguir el objetivo de la presente invención, cuando se configura el reactor de doble lecho de flujo continuo, ya que el cuarzo no se requiere necesariamente para separar las dos capas de catalizador y sólo se utiliza para separarlas físicamente, se pueden utilizar en lugar del cuarzo otros materiales o dispositivos que no influyen en la reacción de la presente invención.

A continuación, la presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de 1,3-butadieno utilizando el reactor de doble lecho de flujo continuo que incluye un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc, en el que el 1,3-butadieno se produce mediante una reacción de deshidrogenación oxidativa utilizando una mezcla de C4 o refinado 3 de C4, que incluyen una gran cantidad de n-butano como una fuente de suministro de n-buteno sin la eliminación de n-butano o el refinado del n-buteno.

Según un ejemplo experimental de la presente invención, se cargaron de manera secuencial un catalizador de ferrita de zinc, cuarzo y un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes en un reactor de pyrex liso a efectos de ponerlos en contacto con un reactivo, y se instaló el reactor de pyrex liso en un horno eléctrico para mantener la temperatura de reacción constante, y se hizo pasar de manera continua el reactivo a través de la capa de catalizador dispuesto en el reactor de pyrex liso, llevando a cabo de este modo la reacción. En este caso, la reacción se realizó a una temperatura de reacción de 300 ~ 600°C, preferentemente, a 350 ~ 500°C, y más preferentemente, a 420°C, y se ajustó la cantidad del catalizador, de manera que la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) fuera de 50 ~ 5.000 h⁻¹, preferentemente, de 100 ~ 1.000 h⁻¹, y más preferentemente, de 150 ~ 500 h⁻¹ con respecto al n-buteno. Además, se utilizaron como reactivos una mezcla de C4, aire y vapor de agua, y se ajustó la proporción de n-buteno:aire:vapor de agua a 1:0,5 ~ 10:1 ~ 50, y preferentemente, a 1:3 ~ 4:10 ~ 30. En la presente invención, se ajustó de manera precisa la cantidad de la mezcla de C4 o el refinado 3 de C4 utilizados como fuente de suministro de n-buteno y la cantidad de aire utilizado como otro reactivo utilizando un controlador de flujo másico. Además, se vaporizó el agua líquida en vapor de agua mediante su inyección utilizando una bomba de jeringa y, a continuación, se introdujo el vapor de agua en el reactor de doble lecho de flujo continuo. Concretamente, la temperatura del agua líquida se mantuvo a 150 ~ 300°C, preferentemente, a 180 ~ 250°C y, de

este modo, el agua líquida introducida en el reactor de doble lecho de flujo continuo mediante la bomba de jeringa se vaporizó de manera instantánea en vapor de agua y, a continuación, el vapor de agua se mezcló completamente con otros reactivos (mezcla de C4 y aire) y, a continuación, se hizo pasar a través de la capa de catalizador del reactor de doble lecho de flujo continuo.

La mezcla de C4, que es uno de los reactivos utilizados en la presente invención, 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 otros compuestos de C4. En la presente invención, entre los ejemplos de los compuestos de C4 se pueden incluir iso-butano, ciclobutano, metil ciclopropano, iso-buteno y similares.

Cuando el catalizador de ferrita de zinc y el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes se utilizan simultáneamente utilizando el reactor de doble lecho de flujo continuo de la presente invención, se puede producir 1,3-butadieno con un alto rendimiento mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-buteno, incluso cuando se utiliza como reactivo una mezcla de C4 económica o el refinado 3 de C4, que incluye n-butano y n-buteno. Por lo tanto, cuando se utiliza el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes de la presente invención, se pueden incrementar la tasa de conversión del n-buteno y la selectividad del 1,3-butadieno sin eliminar el n-butano, incluso cuando se utiliza directamente como reactivo una mezcla de C4 que incluye el 20% en peso o más de n-butano.

Además, dado que el reactor de doble lecho de flujo continuo de la presente invención sólo puede configurarse mediante la carga de un reactor catalítico convencional con el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y el catalizador de ferrita de zinc separados entre sí por cuarzo sin cambiar el reactor catalítico convencional, puede aplicarse fácilmente a los procedimientos disponibles en el mercado.

[Modo para la invención]

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

Ejemplo de preparación 1

Preparación de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes (Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁)

Se utilizó nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O) como precursor de cobalto, se utilizó nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) como precursor de hierro, se utilizó nitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO₃)₂·5H₂O) como precursor de bismuto y se utilizó molibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) como precursor de molibdeno. Todos los precursores, excepto el nitrato de bismuto pentahidratado, se disolvieron fácilmente en agua destilada, mientras que el nitrato de bismuto pentahidratado se disolvió fácilmente en una solución fuertemente ácida. Por lo tanto, el nitrato de bismuto pentahidratado se disolvió por separado en una solución formada mediante adición de ácido nítrico a agua destilada.

A efectos de preparar un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, se fijó la proporción molar de cobalto:hierro:bismuto:molibdeno en 9:3:1:12. Se disolvieron 7,94 g de nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O) y 3,66 g de nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) en agua destilada (50 ml) y se agitaron para formar una primera solución que incluía un precursor de cobalto y un precursor de hierro, y se disolvieron 1,47 g de nitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO₃)₂·5H₂O) en agua destilada (15 ml) que contenía 3 ml de ácido nítrico y se agitaron para formar una segunda solución que incluía un precursor de bismuto. Después de disolver completamente el nitrato de bismuto pentahidratado, se mezcló la segunda solución con la primera solución para formar una solución ácida que incluía un precursor de cobalto, un precursor de hierro y un precursor de bismuto. Posteriormente, se disolvieron 6,36 g de molibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) en agua destilada (100 ml) para formar adicionalmente una tercera solución que incluía un precursor de molibdeno. Posteriormente, la solución ácida se vertió en la tercera solución para formar una solución mixta. La solución mixta se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora utilizando un agitador magnético para que precipitase y, a continuación, la solución mixta precipitada se separó utilizando un separador de vacío o centrífugo para obtener una muestra sólida. La muestra sólida obtenida se secó a 175°C durante 24 horas. La muestra sólida secada se colocó en un horno eléctrico y, a continuación, se trató térmicamente a 475°C para preparar un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes. El catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes se analizó utilizando difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), y los resultados de las mismas se muestran en la figura 1 y la tabla 1. Tal como se muestra en la figura 1, se puede observar a partir del resultado del análisis por difracción de rayos X (XRD) que el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes se preparó en forma de una fase mixta de β-CoMoO₄, Fe₂(MoO₄)₃, α-Bi₂Mo₃O₁₂, γ-Bi₂MoO₆ tal como se ha descrito en documentos generales, y se puede observar, a partir del resultado del análisis por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), que coprecipitaba de manera precisa la cantidad deseada de precursores metálicos dentro del intervalo de error permisible en el análisis.

[Tabla 1]

Proporción de los elementos de la composición de un catalizador de $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ preparado en el ejemplo de preparación 1 (proporción relativa de otros componentes metálicos con respecto a bismuto (Bi))				
Catalizador	Co	Fe	Bi	Mo
$\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	9,0	3,2	1,0	11,4

Ejemplo de preparación 2

5 Preparación de catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluyen manganeso o níquel como componentes metálicos que tienen cationes bivalentes

10 A efectos de preparar catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluyen manganeso o níquel como componente metálico que tiene cationes bivalentes, se utilizaron 7,83 g de nitrato de manganeso hexahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 7,93 g de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes se prepararon en las mismas condiciones que en el ejemplo de preparación 1, a excepción del tipo y la cantidad del precursor que tiene cationes bivalentes. Los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes preparados se analizaron utilizando espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Se puede observar, a partir del análisis ICP-AES de los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes, que precipitaba de manera precisa la cantidad deseada de precursores metálicos dentro del intervalo de error permisible en el análisis. Los resultados del mismo se muestran en la tabla 2.

20 [Tabla 2]

Catalizador	Metal que tiene cationes bivalentes	Fe	Bi	Mo
$\text{Mn}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	9,1 (Mn)	3,1	1,0	11,3
$\text{Ni}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	8,7 (Ni)	3,2	1,0	12,0

Ejemplo de preparación comparativo 1

25 Preparación de catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluyen diversos componentes metálicos que tienen cationes bivalentes

30 Para fines comparativos, se prepararon catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluían diversos componentes metálicos que tienen cationes bivalentes. A efectos de preparar catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluyen magnesio, cobre o zinc como componente metálico que tiene cationes bivalentes, se utilizaron 6,99 g de nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 6,59 g de nitrato de cobre hexahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 8,11 g de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes se prepararon en las mismas condiciones que en el ejemplo de preparación 1, a excepción del tipo y la cantidad del precursor que tiene cationes bivalentes. Los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes preparados se analizaron utilizando espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Se puede observar, a partir del análisis ICP-AES de los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes, que coprecipitaba de manera precisa la cantidad deseada de precursores metálicos dentro del intervalo de error permisible en el análisis. Los resultados del mismo se muestran en la tabla 3.

40 [Tabla 3]

Proporciones de la composición elemental de catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes preparados en el ejemplo de preparación comparativo 1 (proporciones relativa de otros componentes metálicos con respecto a bismuto (Bi))				
Catalizador	Metal que tiene cationes bivalentes	Fe	Bi	Mo
$\text{Mg}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	8,7 (Mg)	3,0	1,0	11,5
$\text{Cu}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	8,8 (Cu)	2,8	1,0	11,8
$\text{Zn}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$	8,6 (Zn)	3,1	1,0	12,0

Ejemplo de preparación 3

45 Preparación de un catalizador de ferrita de zinc (ZnFe_2O_4)

50 Se utilizó cloruro de zinc (ZnCl_2) como el precursor de zinc y se utilizó cloruro de hierro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como el precursor de hierro. A efectos de preparar un catalizador de ferrita de zinc, se disolvieron 1,42 g de cloruro de zinc y 5,61 g de cloruro de hierro hexahidratado en agua destilada (100 ml) y se agitó para formar una solución

acuosa de precursores. Después de disolver completamente los precursores, la solución acuosa de precursores se vertió en agua destilada (100 ml) y, simultáneamente, se añadió a la misma una solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración 3 M, de manera que el pH de la solución de coprecipitación es 9, formando de este modo una solución mixta.

La solución mixta se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas utilizando un agitador magnético y, a continuación, se dejó a temperatura ambiente durante 12 horas para la separación de fases y, de este modo, se precipitó la solución mixta. La solución mixta precipitada se filtró utilizando un filtro de vacío para obtener una muestra sólida. La muestra sólida obtenida se secó a 175°C durante 16 horas. La muestra sólida secada se colocó en un horno eléctrico y, a continuación, se trató térmicamente a 650°C para preparar un catalizador de ferrita de zinc monofásica.

El catalizador de ferrita de zinc preparado se analizó utilizando difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), y los resultados de las mismas se muestran en la figura 2 y en la tabla 4. Tal como se muestra en la figura 2, se puede observar a partir del resultado del análisis por difracción de rayos X (XRD) que el catalizador de ferrita de zinc se preparó en forma monofásica, y se puede observar a partir del resultado del análisis por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) que coprecipitaba de manera precisa la cantidad deseada de precursores metálicos dentro del intervalo de error permisible en el análisis.

[Tabla 4]

Proporción de los elementos de la composición de un catalizador de $ZnFe_2O_4$ preparado en el ejemplo de preparación 3 (proporción relativa de otros componentes metálicos con respecto a zinc (Zn))		
Catalizador	Fe	Zn
$ZnFe_2O_4$	2,2	1

Ejemplo de preparación comparativo 2

Preparación de catalizadores de ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$) según el cambio en el pH de una solución de coprecipitación

Para fines comparativos, se prepararon catalizadores de ferrita de zinc en las mismas condiciones que en el ejemplo de preparación 3, a excepción de que el pH de la solución de precipitación se ajustó en un intervalo de 3 a 5, 11 y 12. Las fases del catalizador de ferrita de zinc preparado se analizaron utilizando difracción de rayos X (XRD). Se puede observar a partir del análisis de XRD que, cuando el pH de la solución de precipitación era bajo (3 ~ 5), se formaron catalizadores de óxido de α -hierro (α - Fe_2O_3), no catalizadores de ferrita de zinc, y que, cuando el pH de la solución de precipitación era elevado (11 y 12), se formaron catalizadores de ferrita de zinc monofásica.

Ejemplo de preparación 4

Configuración de un reactor de doble lecho de flujo continuo utilizando un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc

Se configuró un reactor de doble lecho de flujo continuo, de manera que se puede obtener un efecto sinérgico mediante la combinación de las características de reacción de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes a isómeros de n-buteno con las de un catalizador de ferrita de zinc a isómeros de n-buteno. Además, el reactor de doble lecho de flujo continuo que utiliza un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc se configuró mediante la carga de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes en un reactor de lecho fijo convencional para formar una capa de catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, la aplicación de cuarzo en polvo sobre la capa de catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes para formar una capa de cuarzo y, a continuación, la aplicación de un catalizador de ferrita de zinc a la capa de cuarzo para formar una capa de catalizador de ferrita de zinc o, de manera inversa, mediante la carga de un catalizador de ferrita de zinc en un reactor de lecho fijo convencional para formar una capa de catalizador de ferrita de zinc, la aplicación de cuarzo en polvo sobre la capa de catalizador de ferrita de zinc para formar una capa de cuarzo y, a continuación, la aplicación de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes a la capa de cuarzo para formar una capa de catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes. En el presente ejemplo, las dos capas de catalizador se diseñaron, de manera que estén físicamente separadas entre sí por la capa de cuarzo y actúen de forma independiente. En este caso, a efectos de comparar la actividad catalítica del catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes con la del catalizador de ferrita de zinc, se utilizó cada uno de los dos catalizadores en una cantidad del 50% en volumen de la cantidad de catalizador utilizado en una reacción catalítica individual, igualando de este modo la cantidad del catalizador utilizado en la reacción catalítica individual con la del catalizador utilizado en la reacción catalítica dual continua. Además, el cuarzo utilizado para separar las dos capas de catalizador era, como mínimo, para minimizar los efectos que influían en las reacciones catalíticas.

Ejemplo de preparación comparativo 3

Preparación de un catalizador de óxido compuesto que incluye un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc mezclados mecánicamente entre sí

Con el fin de maximizar la actividad para la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno mediante la combinación de las características de reacción de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes a isómeros de n-buteno con las de un catalizador de ferrita de zinc a isómeros de n-buteno, se preparó un catalizador de óxido compuesto en el que los dos catalizadores se mezclan mecánicamente entre sí. El catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes preparado en el ejemplo de preparación 1 y el catalizador de ferrita de zinc preparado en el ejemplo de preparación 3 se pulverizaron y, a continuación, se mezclaron mecánicamente entre sí para preparar un catalizador de óxido compuesto. En el catalizador de óxido compuesto preparado, la proporción de mezcla del catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes: catalizador de ferrita de zinc fue del 50% en volumen: 50% en volumen.

Ejemplo experimental 1

Reacción de deshidrogenación oxidativa de refinado 3 de C4 o una mezcla de C4

Se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes preparado en el ejemplo de preparación 1, el catalizador de ferrita de zinc preparado en el ejemplo de preparación 3, el catalizador de doble lecho en el que los dos catalizadores se aplican de manera secuencial, preparado en el ejemplo de preparación 4, y el catalizador de óxido compuesto, en el que los dos catalizadores se mezclan mecánicamente entre sí, preparado en el ejemplo de preparación comparativo 3. En el presente ejemplo, se utilizaron una mezcla de C4, aire y vapor de agua como reactivos, y se utilizó un reactor de pyrex liso como reactor. En todos los experimentos, a efectos de comparar las actividades catalíticas de los catalizadores a n-buteno en base a la velocidad espacial horaria del gas (GHSV), se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno en un estado en el que la cantidad total de los catalizadores es constante. La composición de la mezcla de C4 utilizada como reactivo se muestra a continuación en la tabla 5. Se introdujeron los reactivos en el reactor de pyrex liso, de manera que la proporción de n-buteno:aire:vapor de agua fue de 1:3,75:15. El vapor de agua, que se formó mediante la vaporización del agua líquida a una temperatura de 200°C, se mezcló con la mezcla de C4 y aire y, a continuación, se introdujo en el reactor. La cantidad de la mezcla de C4 y la cantidad de aire se controlaron mediante un controlador del flujo másico, y la cantidad de vapor de agua se controló mediante el control del caudal de agua líquida utilizando una bomba de jeringa. Se fijó la velocidad de alimentación de cada catalizador, de manera que la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) fue de 475 h⁻¹ en base al n-buteno en la mezcla de C4, y la temperatura de reacción se mantuvo, de manera que la temperatura de la capa de catalizador del reactor de pyrex liso fue de 420°C. El producto de reacción obtenido mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno se analizó utilizando cromatografía de gases. Como resultado, se descubrió que el producto de reacción incluye dióxido de carbono debido a la oxidación perfecta, productos secundarios debido al craqueo, n-butano y similares, además del 1,3-butadieno. La proporción de conversión del n-buteno, la selectividad del 1,3-butadieno y el rendimiento del 1,3-butadieno debido a la deshidrogenación oxidativa del n-buteno en el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes se calculan mediante las siguientes ecuaciones matemáticas 1, 2 y 3.

[Ecuación matemática 1]

$$\text{Proporción de conversión (\%)} = \frac{\text{moles reaccionados de n-buteno}}{\text{moles suministrados de n-buteno}} \times 100$$

[Ecuación matemática 2]

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

[Ecuación matemática 3]

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

[Tabla 5]

Composición de la mezcla de C4 utilizada como reactivo		
Composición	Fórmula molecular	% en peso
i-buteno	C ₄ H ₁₀	0,07
n-butano	C ₄ H ₁₀	41,57
metil ciclopropano	C ₄ H ₈	0,09
trans-2-buteno	C ₄ H ₈	33,94
1-buteno	C ₄ H ₈	7,52
isobutileno	C ₄ H ₈	0,02
cis-2-buteno	C ₄ H ₈	16,48
ciclobutano	C ₄ H ₈	0,29
i-pentano	C ₅ H ₁₂	0,02
Suma		100

Ejemplo 1

5 Actividades de reacción de catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc

10 Se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de una mezcla de C4 de la misma manera que en el ejemplo experimental 1 utilizando los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes preparados en los ejemplos de preparación 1 y 2 y el catalizador de ferrita de zinc preparado en el ejemplo de preparación 3, y los resultados de la misma se muestran en la tabla 6 y la figura 3. Se puede observar, a partir de la tabla 6 y la figura 3, que el rendimiento de 1,3-butadieno en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando el catalizador de ferrita de zinc es mayor que el rendimiento de 1,3-butadieno en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes. Además, dado que los catalizadores a base de molibdato de bismuto con múltiples componentes y los catalizadores a base de ferrita, que tienen diferentes estructuras cristalinas, presentan diferentes sitios para adsorber y activar el n-buteno, y las características del oxígeno en las redes cristalinas de los mismos son diferentes entre sí, se espera que las actividades de reacción de los catalizadores de la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno sean diferentes entre sí.

[Tabla 6]

Actividad de reacción de catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc			
Catalizador	Proporción de conversión de n-buteno (%)	Selectividad de 1,3-butadieno (%)	Rendimiento de 1,3-butadieno (%)
Catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes (Co ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁)	66,9	90,7	60,6
Mn ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	54,7	88,8	48,6
Ni ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	58,8	89,7	52,7
Catalizador de ferrita de zinc (ZnFe ₂ O ₄)	78,4	92,3	72,3

25 Debe indicarse de manera destacada que la actividad de reacción de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes a isómeros de n-buteno en una mezcla de C4 es diferente de la de un catalizador de ferrita de zinc a isómeros de n-buteno en una mezcla de C4. Los resultados de la misma se muestran en la tabla 7 y la figura 4. Las actividades de reacción de los catalizadores se calculan mediante las siguientes ecuaciones matemáticas 4, 5 y 6, respectivamente. Se puede observar, a partir de la tabla 7, que la actividad de reacción del catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes a 1-buteno es mayor que la del catalizador de bismuto con múltiples componentes a 2-buteno (trans-2-buteno o cis-2-buteno), pero que la actividad de reacción del catalizador de ferrita de zinc a 2-buteno (trans-2-buteno o cis-2-buteno) es mayor que la del catalizador de ferrita de zinc a 1-buteno. Por lo tanto, cuando sea llevada a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando tanto el catalizador de bismuto con múltiples componentes como el catalizador de ferrita de zinc, se espera que aumente la actividad reacción de los dos catalizadores a isómeros de n-buteno debido al efecto sinérgico de los dos catalizadores, aumentando de este modo el rendimiento de 1,3-butadieno. Por lo tanto, tal como se ha descrito anteriormente, a efectos de obtener el efecto sinérgico de los dos catalizadores, en el ejemplo comparativo 3, se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando el catalizador de óxido compuesto formado mediante la mezcla mecánica de los dos catalizadores y, en el ejemplo 2, se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando el reactor de doble lecho de flujo continuo.

[Tabla 7]

Actividad de reacción de un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes a isómeros de n-buteno y actividad de reacción de un catalizador de ferrita de zinc a isómeros de n-buteno			
Catalizador	Proporción de conversión de 1-buteno (%)	Proporción de conversión de trans-2-buteno (%)	Proporción de conversión de cis-2-buteno (%)
Catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes (Co ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁)	86,3	63,0	65,8
Catalizador de ferrita de zinc (ZnFe ₂ O ₄)	64,0	82,0	77,6

[Ecuación matemática 4]

$$\text{Proporción de conversión de 1-buteno (\%)} = \frac{\text{moles reaccionados de 1-buteno}}{\text{moles de 1-buteno incluidos en la mezcla de C4 suministrada}} \times 100$$

[Ecuación matemática 5]

$$\text{Proporción de conversión de trans-2-buteno (\%)} = \frac{\text{moles reaccionados de trans-2-buteno}}{\text{moles de trans-2-buteno incluidos en la mezcla de C4 suministrada}} \times 100$$

[Ecuación matemática 6]

$$\text{Proporción de conversión de cis-2-buteno (\%)} = \frac{\text{moles reaccionados de cis-2-buteno}}{\text{moles de cis-2-buteno incluidos en la mezcla de C4 suministrada}} \times 100$$

Ejemplo comparativo 1

Actividades de reacción de catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluyen componentes metálicos que tienen diversos cationes bivalentes

Se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de una mezcla de C4 de la misma manera que en el ejemplo experimental 1 utilizando los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluyen componentes metálicos que tienen diferentes cationes bivalentes, preparados en el ejemplo de preparación comparativo 1, y los resultados de la misma se muestran en la tabla 8. Las fases de los catalizadores varían dependiendo de los tipos de componentes metálicos, de manera que varían las propiedades de las superficies de los catalizadores y las características de oxígeno en las redes cristalinas de los catalizadores, con el resultado de que los catalizadores muestran diferentes actividades de reacción, respectivamente. Comparando la tabla 6 con la tabla 8, se puede observar que el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluye cobalto como catión bivalente muestra la actividad de reacción más elevada en la reacción de hidrogenación oxidativa de n-buteno. Por lo tanto, se ha determinado que el catalizador Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁ es el más adecuado para ser utilizado como catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes que constituye el reactor de doble lecho de flujo continuo de la presente invención.

[Tabla 8]

Actividades de reacción de catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes que incluyen componentes metálicos que tienen diferentes cationes bivalentes			
Catalizador	Proporción de conversión de n-buteno (%)	Selectividad de 1,3-butadieno (%)	Rendimiento de 1,3-butadieno (%)
Mg ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	39,0	81,4	31,8
Cu ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	12,6	42,9	5,4
Zn ₉ Fe ₃ Bi ₁ Mo ₁₂ O ₅₁	42,9	92,5	39,7

Ejemplo comparativo 2Actividades de reacción de catalizadores de ferrita de zinc preparados utilizando diversas soluciones de coprecipitación que tienen diferentes pH

Se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de una mezcla de C4 de la misma manera que en el ejemplo experimental 1 utilizando los catalizadores de ferrita de zinc preparados utilizando diversas soluciones de coprecipitación que tienen diferentes pH, preparadas en el ejemplo de preparación comparativo 2, y los resultados de la misma se muestran en la tabla 9. Las fases de los catalizadores varían dependiendo del pH de la solución de coprecipitación, de manera que varían las propiedades de las superficies de los catalizadores y las características de oxígeno en las redes cristalinas de los catalizadores, con el resultado de que los catalizadores muestran diferentes actividades de reacción, respectivamente. Comparando la tabla 6 con la tabla 9, se puede observar que el catalizador de ferrita de zinc preparado utilizando una solución de coprecipitación que tiene un pH de 9 muestra la actividad de reacción más elevada en la reacción de hidrogenación oxidativa de n-buteno. Por lo tanto, se ha determinado que el catalizador de ferrita de zinc preparado utilizando una solución de coprecipitación que tiene un pH de 9 es el más adecuado para ser utilizado como el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes que constituye el reactor de doble lecho de flujo continuo de la presente invención.

[Tabla 9]

Actividades de reacción de catalizadores de ferrita de zinc preparados utilizando diversas soluciones de coprecipitación que tienen diferentes pH			
pH en el momento de preparación de un catalizador	Proporción de conversión de n-buteno (%)	Selectividad de 1,3-butadieno (%)	Rendimiento de 1,3-butadieno (%)
3	17,0	45,0	7,7
4	30,4	68,7	20,9
5	42,8	77,0	32,9
11	29,7	68,6	20,3
12	15,6	27,7	4,3

Ejemplo comparativo 3Actividad de reacción de un catalizador de óxido compuesto que incluye un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc mezclados mecánicamente entre sí

Se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de una mezcla de C4 de la misma manera que en el ejemplo experimental 1 utilizando el catalizador de óxido compuesto que incluye un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc mezclados mecánicamente entre sí, preparado en el ejemplo de preparación comparativo 3, y los resultados de la misma se muestran en la tabla 10 y la figura 3. La actividad de reacción del catalizador de óxido compuesto disminuyó en gran medida en comparación con cuando se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de la mezcla de C4 utilizando cada uno de los catalizadores de molibdato de bismuto con múltiples componentes y de ferrita de zinc (se hace referencia al ejemplo 1 y la tabla 6). Se ha determinado que la razón de esto es que estos dos catalizadores entran en contacto el uno con el otro, de manera que las acciones catalíticas de los dos catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno interfieren entre sí, disminuyendo de este modo la actividad de reacción de los mismos a n-buteno .

[Tabla 10]

Actividad de reacción de un catalizador de óxido compuesto que incluye un catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc mezclados mecánicamente entre sí			
Catalizador	Proporción de conversión de n-buteno (%)	Selectividad de 1,3-butadieno (%)	Rendimiento de 1,3-butadieno (%)
Catalizador de óxido compuesto (molibdato de bismuto con múltiples componentes + ferrita de zinc)	28,9	61,7	17,8

Ejemplo 2Actividades de reacción de un catalizador con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc cargados en un reactor de doble lecho de flujo continuo en la deshidrogenación oxidativa de n-buteno

Se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de una mezcla de C4 de la misma manera que en el

ejemplo experimental 1 utilizando el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes preparado en el ejemplo de preparación 1 y el catalizador de ferrita de zinc preparado en el ejemplo de preparación 3, y los resultados de la misma se muestran en la tabla 11 y la figura 3. Tal como se muestra en la tabla 11, cuando la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno se llevó a cabo en primer lugar utilizando el catalizador de ferrita de zinc, es decir, cuando se utilizó el catalizador de ferrita de zinc en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, aumentó el rendimiento del 1,3-butadieno. En cambio, cuando la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno se llevó a cabo en primer lugar utilizando el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes, es decir, cuando se utilizó el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes en la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno, disminuyó el rendimiento del 1,3-butadieno. Se ha determinado que el cambio en el rendimiento del 1,3-butadieno según el orden de disposición de los dos catalizadores era atribuible a la proporción de composición de isómeros de n-buteno. Es decir, se ha determinado que, dado que la mezcla de C4 utilizada en el presente ejemplo incluye más 2-buteno (50,4% en peso) que 1-buteno (7,5% en peso), cuando se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando en primer lugar el catalizador de ferrita de zinc que tiene una actividad de reacción excelente del mismo a 2-buteno, aumentó el rendimiento del 1,3-butadieno. Por el contrario, cuando se aumenta la cantidad de 1-buteno en la mezcla de C4, cuando se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando en primer lugar el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes que tiene una actividad de reacción excelente del mismo a 1-buteno, se espera que se mejore adicionalmente el efecto sinérgico de los dos catalizadores. En la presente invención, cuando se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando en primer lugar el catalizador de ferrita de zinc, es decir, cuando se puso en contacto el catalizador de ferrita de zinc con los reactivos, se pudo obtener un mayor rendimiento del 1,3-butadieno. Sin embargo, dado que la composición de los reactivos puede variarse de diversas maneras, la presente invención no está limitada por la orden de disposición de los catalizadores.

[Tabla 11]

Actividades de reacción de un catalizador con múltiples componentes y un catalizador de ferrita de zinc cargados en un reactor de doble lecho de flujo continuo en la deshidrogenación oxidativa de n-buteno				
Catalizador	Posiciones de los catalizadores en el reactor de doble lecho de flujo continuo (la reacción tiene lugar en primer lugar en la capa superior)	Proporción de conversión de n-buteno (%) ^o	Selectividad de 1,3-butadieno (%)	Rendimiento de 1,3-butadieno (%)
molibdato de bismuto con múltiples componentes + ferrita de zinc	capa superior: molibdato de bismuto con múltiples componentes capa inferior: ferrita de zinc	80,1	96,6	77,4
ferrita de zinc + molibdato de bismuto con múltiples componentes	capa superior: ferrita de zinc capa inferior: molibdato de bismuto con múltiples componentes	84,2	97,5	82,1

De forma resumida, cuando se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando el reactor de doble lecho continuo provisto de los dos catalizadores, se obtuvo un mayor rendimiento de 1,3-butadieno en comparación con cuando la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno se llevó a cabo utilizando un único catalizador. A partir de los resultados, se puede observar que las características del catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes que tiene una actividad de reacción elevada del mismo a 1-buteno entre los isómeros de n-buteno se combinan con las del catalizador de ferrita de zinc que tiene una actividad de reacción elevada del mismo a 2-buteno entre los isómeros de n-buteno mediante el reactor de doble lecho de flujo continuo, de manera que aumentan las actividades de reacción de los catalizadores a todos los isómeros de n-buteno en la reacción de deshidrogenación oxidativa, aumentando de este modo el rendimiento del 1,3-butadieno. En el reactor de doble lecho de flujo continuo, cuando se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando en primer lugar el catalizador de ferrita de zinc, es decir, cuando se llevó a cabo en primer lugar la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno en un estado en el que el catalizador de ferrita de zinc se carga en la capa superior y el catalizador de molibdato de bismuto con múltiples componentes se carga en la capa inferior, las actividades de reacción de los catalizadores a los isómeros de n-buteno en la mezcla de C4, calculadas mediante las ecuaciones matemáticas 4, 5 y 6, se muestran en la tabla 12 y la figura 4. Observando los cambios en

5 la actividad de reacción de los catalizadores al isómero de n-buteno, mostrada en la figura 4, se puede observar claramente que se mejoró adicionalmente el efecto sinérgico de los dos catalizadores en el reactor de doble lecho de flujo continuo. Es decir, se puede observar que, cuando se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno en un reactor de doble lecho de flujo continuo, se mejoran las actividades de reacción de los catalizadores a los isómeros de n-buteno en comparación con cuando se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-buteno utilizando los catalizadores por separado, aumentando de este modo el rendimiento de 1,3-butadieno.

[Tabla 12]

Actividad de reacción del reactor de doble lecho de flujo continuo a cada uno de los isómeros de n-buteno			
Orden de los catalizadores que contactan con los reactivos	Proporción de conversión de 1-buteno (%)	Proporción de conversión de trans-2-buteno (%)	Proporción de conversión de cis-2-buteno (%)
ferrita de zinc + molibdato de bismuto con múltiples componentes	83,6	83,6	85,9

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de 1,3-butadieno utilizando un reactor de doble lecho de flujo continuo, que comprende:
- 5 a) cargar el reactor de doble lecho de flujo continuo con un primer catalizador a base de molibdato de bismuto y una capa de segundo catalizador a base de ferrita para formar una primera capa de catalizador y una segunda capa de catalizador, de manera que se dispone una capa de cuarzo entre las primera y segunda capas de catalizador para separar las primera y segunda capas de catalizador;
- 10 b) hacer pasar un reactivo que incluye una mezcla de C4 que contiene n-buteno, aire y vapor de agua a través de las capas de catalizador del reactor de doble lecho de flujo continuo para llevar a cabo una reacción de deshidrogenación oxidativa; y
- c) obtener 1,3-butadieno mediante la reacción de deshidrogenación oxidativa.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que 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 compuestos residuales de C4.
- 15 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el reactivo incluye n-buteno, aire y vapor de agua, de manera que la proporción de n-buteno:aire:vapor de agua sea 1:0,5 ~ 10:1 ~ 50.
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que, en b), la reacción de deshidrogenación oxidativa sea llevada a cabo a una temperatura de reacción de 300 ~ 600°C y una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de 50 ~ 5.000 h⁻¹.
- 20 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el primer catalizador es un catalizador de molibdato de bismuto que incluye cuatro tipos de metales, y en el que el catalizador de molibdato de bismuto se prepara mediante:
- 25 a1) disposición de una primera solución que incluye un precursor de un metal que tiene cationes bivalentes, seleccionado entre el grupo que comprende manganeso, cobalto y níquel, un precursor de hierro, y un precursor de bismuto;
- b1) disposición de una segunda solución en la que se disuelve un precursor de molibdeno;
- 30 c1) goteo de la primera solución en la segunda solución para formar una solución de coprecipitación;
- d1) agitación de la solución de coprecipitación durante 1 ~ 2 horas y, a continuación, eliminación de la humedad de la misma para obtener una muestra sólida; y
- e1) secado de la muestra sólida a 150 - 200°C y, a continuación, tratamiento térmico de la muestra sólida secada a 400 ~ 600°C.
- 35 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el metal que tiene cationes bivalentes es cobalto.
7. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la proporción molar del precursor de metal: precursor de hierro: precursor de bismuto: precursor de molibdeno es 7 ~ 10:2 ~ 4:1:5 ~ 20.
- 40 8. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que, en a1), el precursor de metal es nitrato de manganeso, nitrato de cobalto o nitrato de níquel, el precursor de hierro es nitrato de hierro, y el precursor de bismuto es nitrato de bismuto.
- 45 9. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que, en b1), el precursor de molibdeno es molibdato de amonio.
10. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el segundo catalizador es un catalizador de ferrita de zinc, y en el que el catalizador de ferrita de zinc se prepara mediante:
- 50 a2) disolución de un precursor de zinc y un precursor de hierro en agua destilada para formar una solución acuosa de precursores;
- b2) mezcla de una solución de hidróxido de sodio que tiene una concentración molar de 1,5 ~ 4,0 M con la solución acuosa de precursores para formar una solución mixta que tiene un pH de 6 ~ 10;
- c2) filtrado de la solución mixta para obtener un catalizador sólido;
- 55 d2) secado del catalizador sólido a 70 - 200°C; y
- e2) tratamiento térmico del catalizador sólido secado a 350 - 800°C.
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que, en a2), la proporción del número de átomos de zinc del precursor de zinc y el número de átomos de hierro del precursor de hierro es de 1,5 ~ 2,5.
- 60 12. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que, en a2), el precursor de zinc es cloruro de zinc o nitrato de zinc, y el precursor de hierro es cloruro de hierro o nitrato de hierro.
13. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que cuando la mezcla de C4 incluye más 1-buteno que 2-buteno, en a), la primera capa de catalizador, la capa de cuarzo y la segunda capa de catalizador están dispuestas de manera secuencial hacia abajo.
- 65

14. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que cuando la mezcla de C4 incluye más 2-buteno que 1-buteno, en a), la segunda capa de catalizador, la capa de cuarzo y la primera capa de catalizador están dispuestas de manera secuencial hacia abajo.

FIG. 1

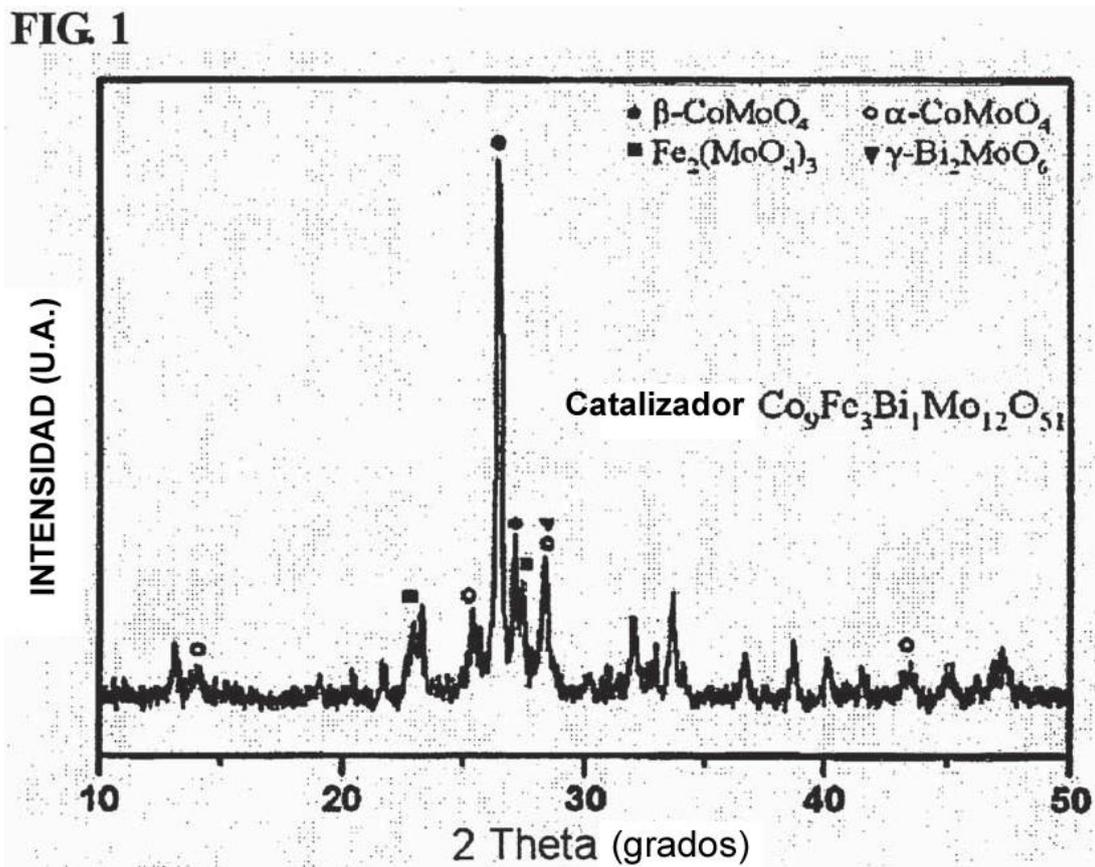
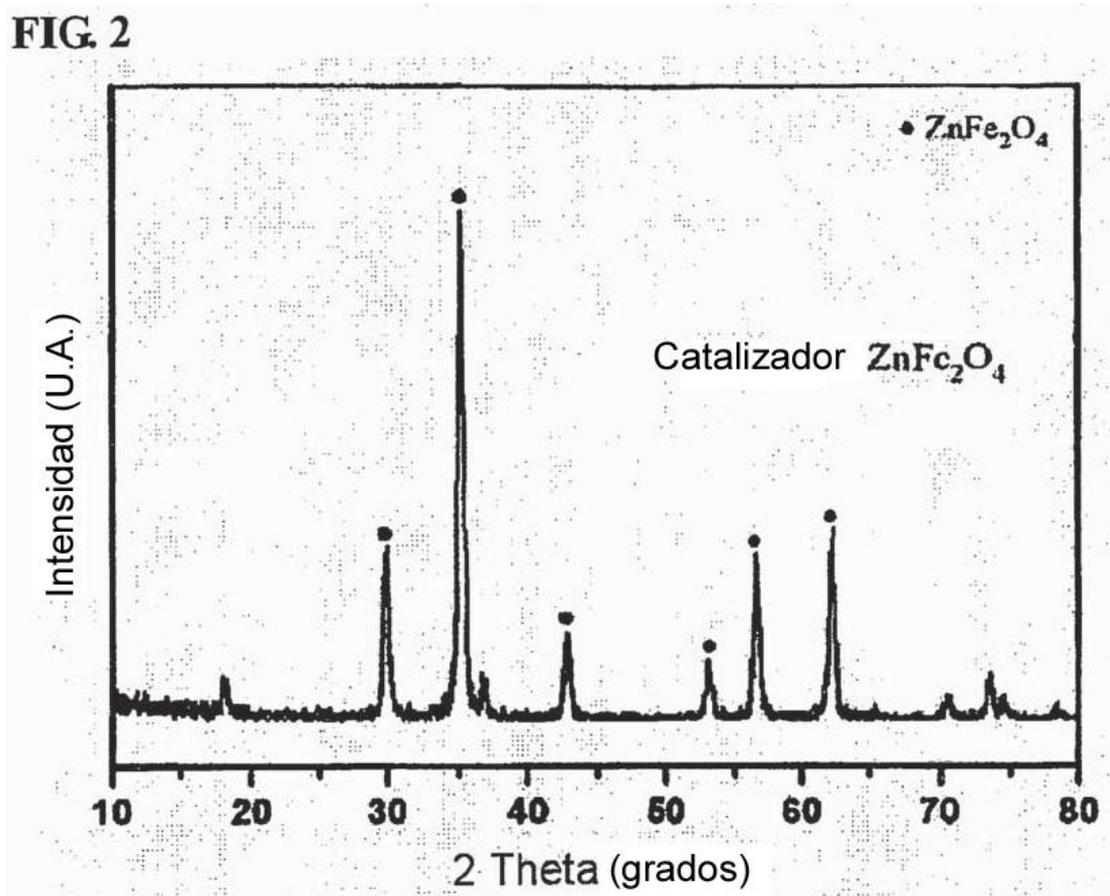


FIG. 2



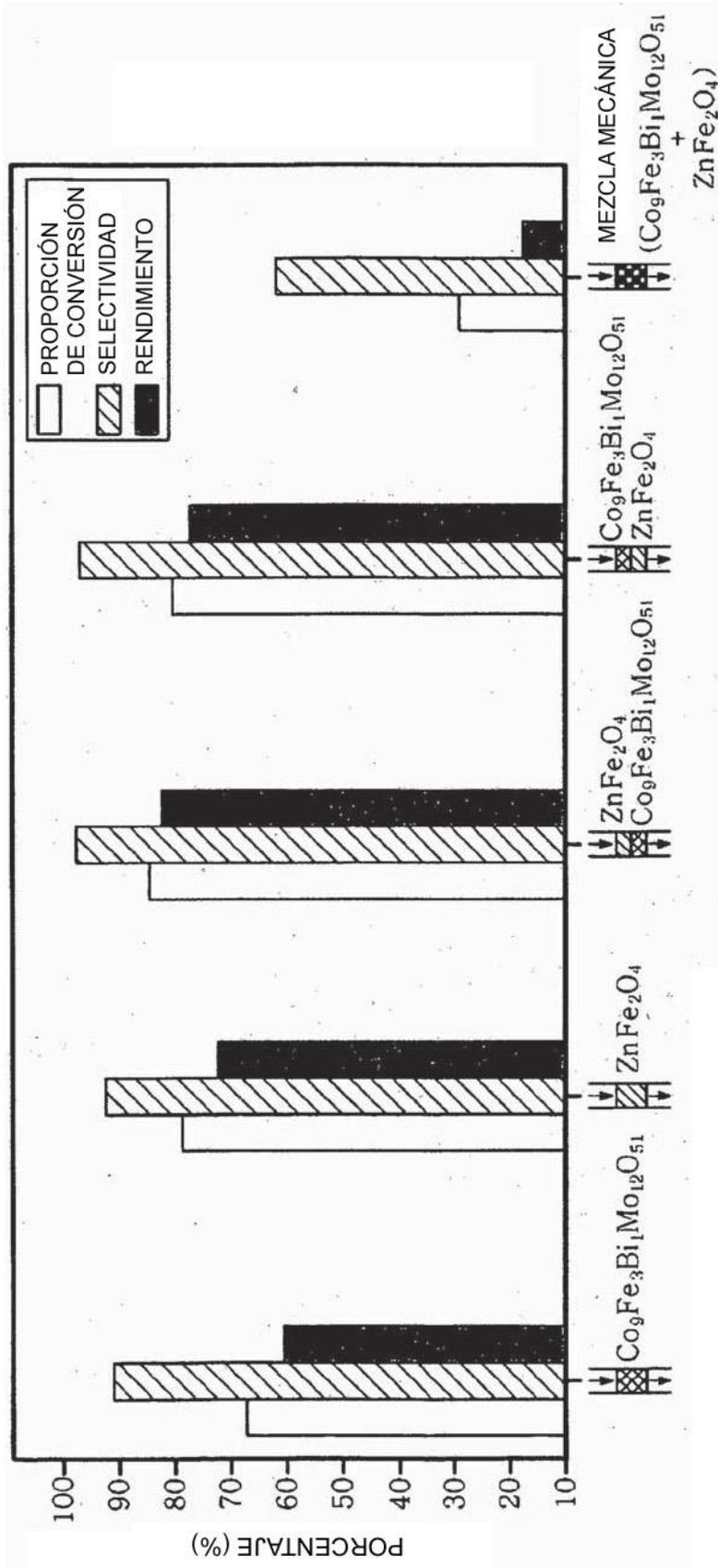


FIGURA 3

FIG. 4

