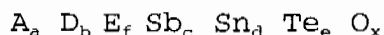


Composition catalytique pour l'oxydation d'hydrocarbures, son utilisation, sa préparation et sa régénération

La présente invention a pour objet des compositions catalytiques pour l'oxydation d'hydrocarbures saturés ou insaturés, en particulier d'oléfinés. Des exemples de telles réactions sont l'ammoxydation du propène en acrylonitrile et la déshydrogénation oxydative du 1-butène en butadiène.

Les compositions catalytiques suivant l'invention répondent à la formule générale I :



dans laquelle A, D, E, a, b, c, d, e, f et x sont tels que définis à la revendication 1.

A, D, Sb, Sn et Te seront appelés ci-après dans le présent mémoire "métaux" et leurs composés "composés métal".

On connaît des compositions catalytiques pour l'oxydation d'hydrocarbures.

Ainsi on connaît des compositions catalytiques de formule $Sn_1 Sb_3 O_x$ (X)

$Sn_1 Sb_3 O_x$ sur SiO_2 (XI) et

$Cu_{1,27} Mo_{0,23} Sn_4 Sb_{10} O_x$ (XII).

Des essais effectués par le demandeur au moyen des compositions X à XII ont montré que ces compositions ne permettaient pas d'obtenir d'excellents rendements, rendement inférieur à 82% pour la conversion du butène en butadiène et inférieur à 61% pour la conversion de propène en acrylonitrile.

Ces compositions connues présentent de plus l'inconvénient d'avoir une vitesse de réaction faible et une sélectivité limitée.

On connaît par le document D II des catalyseurs de formule



où

X' désigne au moins un métal choisi parmi le K, Rb, Cs et Tl,
Y' désigne au moins un élément choisi parmi le Se, Te, V, Ru et Nb,

a' à j' représentent les rapports atomiques de chaque composant de telle sorte que

a'	est de 0,5 à 50	b'	est de 0,01 à 60
c'	est de 0 à 60	d'	est de 0,01 à 60
e'	est de 0 à 100	f'	est de 0,0005 à 20
g'	est égal à 1	h'	est de 0 à 100
i'	est de 0,0005 à 20	j'	est une valeur correspondant

aux valences des éléments dans le catalyseur dans lequel, lorsque \mathbf{Y}' est au moins un métal choisi parmi le V, le Ru et le Nb, \mathbf{e} est égal à 0 pour la réaction d'hydrocarbures avec de l'oxygène, en particulier la conversion de 1-butène en butadiène. Le rendement de la conversion de 1-butène en butadiène au moyen de catalyseurs enseignés par D II est toujours inférieur à 80%.

Les catalyseurs testés dans D II qui contiennent du Sb, Sn, Te et O répondaient aux formules suivantes :

Composition

$\text{Mo}_3\text{Bi}_5\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ sur SiO_2	XIII
$\text{Mo}_4\text{Bi}_6\text{Cs}_1\text{Sb}_4\text{Sn}_3\text{Te}_1\text{V}_1\text{O}_j$	XIV
$\text{Mo}_4\text{Bi}_1\text{Ni}_2\text{Cs}_1\text{Sb}_5\text{Sn}_4\text{Te}_5\text{O}_j$ sur Al_2O_3	XV
$\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ sur SiO_2	XVI
$\text{Mo}_{0,5}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$ sur SiO_2	XVII
$\text{W}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$	XVIII
$\text{Mo}_{20}\text{Bi}_1\text{Ni}_8\text{Cs}_{0,4}\text{Sb}_1\text{Sn}_{24}\text{Te}_{1,4}\text{O}_j$ sur SiO_2	XIX
$\text{Mo}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$ sur SiO_2	XX
$\text{Mo}_2\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{1,2}\text{Cs}_{0,16}\text{Sb}_1\text{Sn}_{1,8}\text{Te}_{0,5}\text{V}_{0,1}\text{O}_j$ sur SiO_2	XXI

La présente invention vise à remédier aux inconvénients dus à un faible rendement de conversion. Elle a donc pour objet une composition catalytique qui permet d'assurer un haut rendement de conversion ou de réaction, tout en assurant des vitesses de réactions élevées et de très bonnes sélectivités.

De plus, on a remarqué que les compositions selon l'invention permettaient d'obtenir une durée de vie plus longue.

La composition suivant l'invention répond à la formule I telle que définie au 2^{ème} paragraphe du présent mémoire mais dans laquelle :

- . $a + b + d + e \leq 11$, et
- . lorsque la composition contient du Bi ou du Ni elle ne contient pas simultanément W et V ou Mo et V.

En effet, des compositions de formule I contenant du Bi et/ou du Ni et simultanément du W et V ou Mo et V sont enseignées par D II (composés de formule XIII, XVI, XVII et XX) mais ne permettent pas d'obtenir de hauts rendements.

La composition suivant l'invention contient du Te de sorte qu'elle se démarque aussi des compositions connues par le demandeur.

D'autres particularités de la composition suivant l'invention sont données dans les revendications 2 à 6.

Les compositions les plus prometteuses selon l'invention sont celles qui contiennent au moins deux éléments **A** de différents groupes du tableau périodique. On obtient de très bons résultats lorsque **a** (ou le total des **a**, lorsqu'il y a plus d'un élément **A**) est de 0,05 à 5, les meilleurs résultats étant obtenus à l'intérieur du domaine de 0,1 à 2,5. Les valeurs des autres indices de la formule (I) peuvent varier à l'intérieur des domaines précités.

Certaines quantités d'éléments dits éléments activateurs peuvent être incorporées dans les compositions catalytiques comme constituant D. On peut se référer au document I qui divulgue de tels éléments activateurs (les éléments activateurs X).

Il faut que les composés métal de départ puissent être convertis en hydroxydes ou en oxydes hydratés par un fort chauffage, et en oxydes par calcination (c'est-à-dire chauffage intensif en présence d'oxygène). Ainsi, le chlorure d'antimoine ou d'étain peuvent être transformés en l'oxyde.

Des éléments qui de toute façon doivent être absents dans les compositions catalytiques définitives sont l'arsenic (As), le sélénium (Se) et les halogènes. De faibles quantités de métaux alcalins, c'est à dire jusqu'à 0,1 % en moles par rapport sur l'antimoine, peuvent être tolérées. Mis à part cela, les compositions catalytiques doivent essentiellement être exemptes de tout autre composant de forme quelconque. De telles impuretés doivent être strictement évitées ou, si elles sont présentes, enlevées au plus tard pendant la calcination.

Une possibilité pour obtenir de telles compositions pures consiste à utiliser des composés de départ qui satisfont déjà à ces exigences. De tels composés suffisamment purs sont normalement disponibles dans le commerce. D'autre part, il est possible de préparer des composés de départ adéquats suivant des techniques généralement connues. La présente lettre contient un exemple de préparation de nos compositions catalytiques. Les étapes décrites dans cet exemple peuvent aussi être utilisées pour la préparation des autres compositions selon notre invention.

Nos compositions peuvent être utilisées telles quelles, ou déposées sur un support inerte approprié insoluble dans l'eau. Dans tous les cas, les compositions calcinées ou bien sont concassées et moulues jusqu'à ce que les particules aient la dimension souhaitée, ou bien sont granulées, ou façonnées, par exemple en pastilles, de manière habituelle.

Des supports appropriés, qui sont bien connus dans l'art antérieur, sont des matériaux réfractaires finement divisés tels que la silice, l'alumine, la zircone ou l'alumine-silice.

.../...

Ils peuvent être utilisés en des quantités allant jusqu'à 500% en poids de nos compositions, sans effet notable sur l'activité des compositions catalytiques. Il nous semble que d'autres détails à ce propos ne sont pas nécessaires.

La présente invention a donc également pour objet un support sur lequel une composition suivant l'invention est déposée.

Les conditions de travail exactes à respecter dans la préparation des compositions catalytiques dépendent en grande partie des composés impliqués. L'homme du métier peut facilement les trouver et les optimiser.

Nos compositions catalytiques peuvent être utilisées dans des réactions d'oxydation déjà connues dans l'art antérieur (cf. par exemple le document I), de préférence dans la déshydrogénation oxydative du 1-butène en butadiène, et dans l'ammonoxydation (ammonoxydation) du propène avec l'ammoniac en acrylonitrile.

Ces réactions catalysées par nos nouvelles compositions catalytiques sont réalisées dans les mêmes conditions, ou dans des conditions similaires à celles qui sont utilisées jusqu'à présent dans ces réactions, cf. par exemple le document I. C'est pourquoi il n'est pas nécessaire de faire explicitement référence à des paramètres de réaction tels que les températures, les pressions, les rapports stoechiométriques des composés réagissant, etc. que l'ingénieur chimiste expérimenté peut faire varier et optimiser de la façon habituelle et en fonction de ses besoins spécifiques.

On peut dire que nos compositions catalytiques permettent de fabriquer les produits souhaités avec d'excellents rendements, à des vitesses élevées et avec de très bonnes sélectivités sur de longues périodes. L'une des caractéristiques remarquables de nos compositions catalytiques, surtout lorsqu'elles sont utilisées sur un support inerte d'alumine, réside dans leur brève période d'induction et dans une activité essentiellement constante pour leur durée de vie plus longue en comparaison avec les catalyseurs connus.

En général, l'air sera utilisé comme agent oxydant pour des raisons d'ordre économique et technique. Ainsi l'air offre l'avantage que l'oxygène est déjà mélangé avec des diluants inertes. Pour l'ammonoxydation, l'ammoniac est utilisé en même temps que l'agent oxydant.

Des oléfines inférieures, de préférence des α -oléfines ayant de 2 à 6 atomes de carbone, constituent des matières premières préférées dans les réactions catalysées par nos compositions. Toutefois, il est en principe possible d'oxyder partiellement tous les hydrocarbures en utilisant nos compositions. Pour des raisons d'ordre pratique, l'hydrocarbure de départ - qu'il s'agisse d'hydrocarbure pur ou de mélanges de tels composés -

.../...

doit être liquide ou de préférence gazeux dans des conditions de la réaction, permettant ainsi un contrôle fiable de la concentration, du temps de contact et de la sélectivité.

Comme déjà indiqué ci-dessus, l'air contient des diluants inertes qui évitent la surchauffe du réacteur et l'apparition de points chauds dans la zone de réaction. De telles conditions de réaction préjudiciables réduisent la sélectivité et peuvent même conduire à la formation de produits de décomposition du type goudron qui réduisent - ou même détruisent - très rapidement l'activité des compositions catalytiques, diminuant ainsi leur durée de vie, et nécessitant de fréquents arrêts de l'installation. En outre, des nettoyages fréquents compliqués et coûteux des parties de l'installation y compris le réacteur lui-même qui viennent en contact avec les effluents deviennent inévitables. Les compositions catalytiques désactivées par de tels produits de décomposition sont nettement plus difficiles à régénérer que les catalyseurs qui ne sont pas contaminés de cette façon.

La présente invention a encore pour objet un procédé de régénération d'un matériau catalytique tel que défini à l'une des revendications 9 à 12.

Les compositions catalytiques grâce à ce procédé, suivant l'invention peuvent être facilement régénérées jusqu'à leur activité initiale, ou presque, ce qui permet leur usage répété dans, de préférence, jusqu'à dix cycles d'utilisation/régénération. Nous avons obtenus des résultats remarquablement bons avec un mélange de compositions catalytiques régénérées et de compositions catalytiques fraîches dans des rapports en poids de 95:5 à 70:30. De préférence des compositions différentes du point de vue de leur constitution chimique ne devraient pas être mélangées ensemble en raison des résultats moins avantageux quelquefois obtenus.

Les compositions catalytiques sont habituellement retirées du procédé d'oxydation lorsque leur activité diminue d'environ 10%, parfois même plus tôt. Si le matériau catalytique présente une décoloration grisâtre due aux résidus de carbone, ces résidus peuvent être éliminés par calcination initiale.

Le matériau catalytique est imprégné d'ammoniaque aqueuse (ou d'une solution aqueuse d'un sel d'ammonium qui se décompose au chauffage, par exemple le carbonate d'ammonium), séché et calciné. Les conditions de procédé pour le séchage et la calcination ne semblent pas trop critiques et, en général, elles sont les mêmes que pour la préparation des compositions catalytiques initiales. Ainsi, le séchage est effectué à une température allant jusqu'à 150°C et la calcination à des températures allant de plus de 550 à 950°C. Il est impératif de travailler à plus de 550°C pour obtenir une activité satisfaisante, alors que l'efficacité est "drastiquement" réduite après calcination à plus de 950°C, en raison probablement du frittage ou de la recristallisation. Le temps

de calcination nécessaire peut varier fortement entre 1/2 h et un jour.

Afin de parvenir à une activité satisfaisante, le matériau catalytique doit de préférence être saturé d'ammoniaque ou d'un composé d'ammonium. D'autre part, il convient de faire attention au fait que si l'on applique une trop grande quantité de solution aqueuse à la composition, on risque d'enlever par lavage un constituant donné, avec pour résultat une activité insuffisante des compositions catalytiques. Avant d'être calcinées, les compositions catalytiques fraîches peuvent également être traitées par de l'ammoniaque ou un composé d'ammonium, ce qui a souvent pour résultat une activité même meilleure, bien que la composition et la structure du catalyseur ne semblent pas avoir été modifiées par ce traitement.

La présente invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'une composition catalytique de formule I tel que défini à la revendication 13 permettant d'accroître son activité et également une composition catalytique susceptible d'être obtenue par ce procédé puisque bien que la structure ne semble pas être modifiée, la composition donne des résultats surprenants qui ne peuvent être expliqués que par le procédé.

Veillez trouver ci-joints quelques exemples et tableaux montrant les excellents résultats obtenus par la conversion du propène en acrylonitrile et du 1-butène en butadiène. Les exemples et les tableaux illustrent en plus l'utilisation de quelques catalyseurs connus A, B, et C.

Ces exemples sont censés clarifier davantage toutes questions qui resteraient en suspens. Le rendement fait référence au rapport entre les moles du produit et les moles de l'hydrocarbure de départ introduit. Dans les tableaux la durée de vie des catalyseurs est également indiquée. Il s'agit de la durée qui va jusqu'au moment où l'activité a diminué de 5 %.

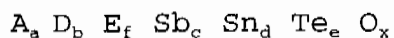
Exemple 1

$\text{Cu}_{1,06}\text{Mo}_{0,19}\text{Sb}_{10}\text{Sn}_{3,3}\text{Te}_{0,47}\text{O}_x$ (catalyseur I)

Une quantité de 74,96 g de Sb_2O_3 a été oxydée par addition d'environ 3 fois son poids d'acide nitrique concentré, sous agitation et chauffage avec reflux pendant environ 5 h. La solution a été diluée avec 400 ml d'eau, et ensuite on a ajouté par incréments 20,35 g d'étain granulaire à cette solution, sous chauffage et agitation pendant environ 2,5 h jusqu'à disparition de l'étain métallique. La bouillie résultante a été filtrée et un peu d'eau a de nouveau été ajoutée aux solides obtenus pour former une autre bouillie.

Revendications

1. Composition catalytique pour l'oxydation d'hydrocarbure de formule empirique (I)



dans laquelle

A représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Cu, V, Mo et/ou W.

D représente un ou plusieurs éléments activateurs choisis parmi Bi, Co, Cu, Mo, Ni, Te, Sn, W et/ou V

E représente un ou des métaux alcalins

a est de 0,001 à 10

b est de 0 à 10

c est 10

d est de 0,1 à 10

e est de 0,001 à 10

f est de 0 à 0,01

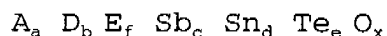
x représente le nombre d'atomes d'oxygène nécessaire pour satisfaire aux exigences de valence des autres éléments présents

étant entendu que $a + b + d + e$ est inférieur ou égal à 11 et que lorsque la composition contient du Bi ou du Ni, elle ne contient pas simultanément du W et V ou du Mo et V.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que A est choisi parmi Cu, V et/ou W, tandis que D représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Bi, Co, Cu, Mo, Te, Sn, W et/ou V.
3. Composition suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient au moins du Cu.
4. Composition suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que a, ou le total des a lorsqu'il y a plus d'un élément A, est de 0,05 à 5.
5. Composition suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient du Cu et au moins un élément choisi parmi V, W et/ou Mo.
6. Composition catalytique suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle répond à la formule
$$Cu_{1,06} Mo_{0,19} Sb_{10} Sn_{3,3}$$
$$Te_{0,47} O_x \text{ ou } Cu_{2,07} W_{0,28} K_{0,01} Sb_{10} Sn_{1,9}$$
$$Te_{0,57} O_x \text{ ou } V Bi Sb_{100} Sn_{40} Te_4 O_x$$
7. Support inerte sur lequel est déposée une composition suivant l'une des revendications 1 à 6.

.../...

- 7bis Support suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le support est de l'alumine.
8. Procédé d'oxydation d'hydrocarbure dans lequel on utilise une composition ou un support suivant l'une des revendications 1 à 7.
- 8bis Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise la composition catalytique pour l'oxydation d'une charge de propène et de 1-butène.
9. Procédé de régénération d'un matériau catalytique dans lequel on imprègne le matériau d'ammoniaque aqueuse ou d'une solution aqueuse d'un sel d'ammonium qui se décompose au chauffage, on sèche et on calcine le matériau ainsi imprégné.
10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'on sèche le matériau imprégné à une température allant jusqu'à 150°C et on calcine le matériau imprégné séché à des températures allant de plus de 550°C à 950°C.
11. Procédé suivant la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'on imprègne le matériau de manière à le saturer en ammoniaque ou composé d'ammonium.
12. Procédé suivant l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'on régénère une composition ou un support suivant l'une des revendications 1 à 7.
13. Procédé de préparation de composition catalytique de formule générale (I)



dans laquelle A, D, E, a, b, f, c, e, d et x sont tels que définis à la revendication 1 et dans laquelle $a + b + d + e$ est inférieur ou égale à 11, dans lequel on prépare une composition d'hydroxydes ou d'oxydes hydratés de métaux et dans lequel on calcine ladite composition d'hydroxydes ou d'oxydes hydratés caractérisé en ce qu'on traite, avant calcination, la composition d'hydroxydes ou d'oxydes hydratés, par de l'ammoniaque ou un composé d'ammonium.

14. Composition catalytique susceptible d'être obtenue par le procédé suivant la revendication 13.
15. Mélange d'une composition catalytique AA suivant la revendication 14 et d'un matériau catalytique comprenant une composition BB de formule I tel que défini à la revendication 13, ledit matériau ayant été régénéré suivant l'un quelconque des procédés selon l'une des revendications 9 à 12, le rapport en poids composition BB/composition AA étant de 95:5 à 70:30.