

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1993

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient:

- Instructions aux candidats 93/B(C)/f/1
- Description de la demande 93/B(C)/f/2-11
- Revendications 93/B(C)/f/12-13
- Notification 93/B(C)/f/14-15
- Document III (Etat de la technique) 93/B(C)/f/16
- Document IV (Etat de la technique) 93/B(C)/f/17-18
- Document V (Etat de la technique) 93/B(C)/f/19-20
- Document I (Etat de la technique) 93/B(C)/f/21-22
- Document II (Etat de la technique) 93/B(C)/f/23-25

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Dans cette épreuve, vous devez supposer qu'une demande de brevet européen pour tous les Etats Contractants comportant les documents ci-joints (*) a été déposée, et que l'Office européen des brevets a émis la notification officielle jointe en annexe.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une réponse complète à la notification officielle. La réponse devrait être constituée par une lettre adressée à l'OEB, accompagnée, le cas échéant, d'un jeu modifié de revendications. Toutefois, vous ne devez pas modifier la description.

Les revendications doivent procurer la protection la plus étendue possible, tout en satisfaisant aux exigences de la Convention. Dans votre réponse, vous devez exposer vos arguments à l'appui de la brevetabilité de la ou des revendications indépendantes.

Si, dans votre réponse, vous proposez qu'une partie de la demande fasse l'objet d'une ou de plusieurs demandes divisionnaires, vous devrez alors, dans une note, indiquer clairement l'objet de la revendication indépendante de chaque demande divisionnaire et votre raison d'agir ainsi. Il n'est toutefois pas nécessaire de rédiger le texte de la revendication indépendante de chaque demande divisionnaire.

Outre la solution que vous aurez choisie, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, indiquer dans une note les raisons du choix de votre solution, par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Toute note de ce genre devrait cependant être brève.

Nous supposons que vous avez étudié le sujet de l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié le sujet de l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

Des jeux de revendications différents ne sont pas nécessaires pour les Etats ayant fait des réserves au titre de l'article 167 (2) CBE.

(*) Ces documents ne constituent pas nécessairement la seule ni la meilleure solution de l'épreuve A (Chimie)

Description de la demande

L'invention concerne des compositions catalytiques et leur utilisation dans un procédé pour effectuer des réactions oxydatives d'hydrocarbures saturés ou insaturés, en particulier d'oléfines. De préférence les compositions catalytiques sont utilisées pour l'ammoxydation du propène en acrylonitrile et la déshydrogénation oxydative du 1-butène en butadiène.

Les compositions catalytiques conformes à l'invention permettent de préparer les produits désirés avec des vitesses et des sélectivités élevées, et de bons rendements. De plus, un autre avantage de ces compositions catalytiques réside dans le fait qu'elles peuvent être préparées facilement à partir de composés de départ connus par des procédés familiers au chimiste ou à l'ingénieur chimiste.

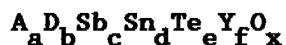
Les réactions oxydatives d'oléfines sont en principe connues. On peut donc se référer au document I qui décrit une composition catalytique spécifique à base d'oxyde d'antimoine appropriée pour la déshydrogénation oxydative d'oléfines en dioléfines et en composés aromatiques. Le catalyseur connu, utilisé à titre facultatif sur support de matériau réfractaire, contient de plus du fer et d'autres éléments activateurs. Le document mentionne également l'utilisation du catalyseur dans l'ammonoxydation d'oléfines ou l'oxydation d'alcools, par exemple des butanols en les aldéhydes et acides carboxyliques correspondants. Ce document indique également les conditions réactionnelles dans lesquelles ces réactions sont généralement effectuées.

Le document II décrit l'oxydation d'hydrocarbures insaturés tels que des α -oléfines ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, ainsi que du tert.-butanol avec de l'oxygène ou des mélanges gazeux contenant de l'oxygène, en l'aldéhyde, l'acide et/ou le diène conjugué insaturés correspondants en présence d'un catalyseur. Il mentionne également la préparation du butadiène à partir du 1-butène, et celle de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique à partir d'isobutène.

Le catalyseur de ce document, sur support ou non, consiste essentiellement en des oxydes mixtes de divers éléments de groupes principaux et de transition. Dans tous les cas, la présence de Mo, Bi, Ni et Sb, d'au moins un métal choisi parmi le K, Rb, Cs et Tl, et d'au moins un élément choisi parmi le Se, Te, V, Ru et Nb en quantités spécifiques est obligatoire.

Le but de la présente invention est de fournir des compositions catalytiques encore plus perfectionnées et de perfectionner les procédés d'oxydation catalysés connus, en particulier en rapport avec la période d'induction, la conversion de l'oléfine, le rendement en produits, la sélectivité de la réaction et la durée de vie des compositions catalytiques.

Les compositions catalytiques conformes à la présente invention sont définies par la formule empirique générale (I) :



dans laquelle

A représente un ou plusieurs éléments choisis parmi le cuivre (Cu), le vanadium (V), le molybdène (Mo) et/ou le tungstène (W),

D représente un ou plusieurs éléments activateurs choisis parmi le cobalt (Co) et/ou le bismuth (Bi),

Y est un métal alcalin

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,

$a + b + d + e \leq 11$

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

Ces compositions conviennent particulièrement pour une réaction oxydative d'hydrocarbures insaturés et saturés, de préférence d'oléfines.

Dans un souci de simplification, les composants précités A, D, Sb, Sn et Te sont appelés "métaux", et leurs composés "composés métal", sauf spécification contraire.

Les compositions les plus prometteuses sont celles qui contiennent au moins deux éléments A de groupes différents 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 dans les limites précitées.

Il convient de noter que - comme connu dans l'art antérieur - la composition de tels catalyseurs est critique et que des modifications même mineures des susdites compositions catalytiques peuvent résulter en une activité insuffisante ou même en l'échec total.

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 oxyde.

Les 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 demande contient un exemple de préparation d'une composition catalytique selon l'invention. Les étapes décrites dans cet exemple peuvent aussi être utilisées pour la préparation des autres compositions concernées par cette demande, ce qui semblera évident pour un homme du métier.

Ces 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 des compositions catalytiques, sans effet notoire sur l'activité des compositions catalytiques. Il semble que d'autres détails à ce propos ne soient pas nécessaires.

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.

Les compositions catalytiques conformes à la présente invention 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 les nouvelles compositions catalytiques sont réalisées dans les mêmes conditions, ou sous 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 réagissants, 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 les compositions catalytiques selon l'invention 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 desdites compositions, 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 inerts. 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 les compositions catalytiques selon l'invention. Il est en principe possible d'oxyder partiellement tous les hydrocarbures en utilisant ces 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 inerts 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 fréquent 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 telle façon.

Un autre aspect de cette invention réside dans les perfectionnements à la régénération des matériaux catalytiques usés. Les compositions catalytiques conformes à 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. Des résultats remarquablement bons ont été obtenus 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 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 catalytique, on risque d'enlever par lavage un constituant donné, avec pour résultat une activité insuffisante desdites 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 de la composition catalytique ne semblent pas avoir été modifiées par ce traitement.

Les exemples et tableaux suivants montrent les excellents résultats que l'on peut obtenir par la conversion du propène en acrylonitrile et du 1-butène en butadiène, et sont censés d'expliquer davantage l'invention. Les exemples et les tableaux illustrent en plus l'utilisation de quelques catalyseurs connus A, B, et C. Le rendement fait référence au rapport entre les moles de 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. Une quantité de 1,76 g de paramolybdate d'ammonium et une quantité de 13,12 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes dans de l'eau et ajoutées à la bouillie, puis on a ajouté une suspension de 3,88 g de TeO_2 dans HNO_3 . Le pH a été ajusté à 6 ± 2 par utilisation d'ammoniaque aqueuse concentrée. Ensuite, la bouillie a été évaporée pour former une pâte, et séchée dans une étuve à 130°C pendant environ 20 h en étant fréquemment agitée pendant les 4 premières heures. La poudre sèche obtenue a de nouveau été imprégnée d'ammoniaque, séchée et ensuite dénitrifiée par chauffage à 290°C à l'air et par poursuite du chauffage à 435°C pendant 3 heures supplémentaires. La composition a ensuite été calcinée sous air à 820°C pendant 3 heures, refroidie, broyée et moulue jusqu'à une dimension moyenne des particules entre 500 et 850 μm .

Des compositions ayant les formules empiriques $\text{Cu}_{2,07}\text{W}_{0,28}\text{K}_{0,01}\text{Sb}_{10}\text{Sn}_{1,9}\text{Te}_{0,57}\text{O}_x$ sur Al_2O_3 (catalyseur II) et $\text{VBiSb}_{100}\text{Sn}_{40}\text{Te}_4\text{O}_x$ sur SiO_2 (catalyseur III) ont été préparées de façon similaire.

Exemple 2

Un réacteur à lit fixe ayant un diamètre intérieur de 16 mm et une longueur de 500 mm a été rempli de 30 ml de l'un des catalyseurs I, II ou III précités, ou de catalyseurs connus A ($\text{Sn}_1\text{Sb}_3\text{O}_x$), B ($\text{Sn}_1\text{Sb}_3\text{O}_x$ sur SiO_2) ou C

($\text{Cu}_{1,27}\text{Mo}_{0,23}\text{Sn}_4\text{Sb}_{10}\text{O}_x$) et chauffé dans un bain de sel fondu contenant un mélange de quantités égales de nitrite de sodium et de nitrate de potassium. Le réacteur a été alimenté avec un mélange gazeux d'air, de 1-butène et de vapeur d'eau dans les rapports molaires air/1-butène = 5 et eau/1-butène = 1,5 à une vitesse de 7,5 l par heure. La pression dans le réacteur était d'environ 0,1 MPa. Les températures de réaction, la conversion du butène et le rendement en butadiène sont indiqués au tableau 1.

Exemple 3

Le catalyseur I, dont l'activité avait diminué de 7 %, a été retiré du réacteur et régénéré de la façon suivante : une solution d'ammoniaque aqueuse à 34 % a été appliquée par aspersion sur le catalyseur utilisé maintenu sous agitation et imprégné dans ce catalyseur (volume des pores : 0,38 ml/g) à température ambiante jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption d'ammoniaque. Ensuite, la température a été augmentée progressivement, et le catalyseur séché à 120°C pendant 16 h. Cette procédure a ensuite été répétée. Ensuite le catalyseur a été calciné à 800°C pendant 5 h à l'air. Ce catalyseur régénéré identifié comme catalyseur IV a été utilisé dans la réaction de déshydrogénation sous les mêmes conditions que décrites ci-dessus. La conversion du butène et le rendement en butadiène sont donnés dans le tableau 1.

Exemple 4

L'exemple 2 a été répété, à la différence près que le catalyseur régénéré IV de l'exemple 3 a été mélangé avec du catalyseur additionnel frais I de l'exemple 1, en un rapport en poids de 9:1. Ce catalyseur est appelé catalyseur V dans le tableau 1.

Exemple 5

Comme montré au tableau 2, les catalyseurs des exemples précédents désignés comme dans le tableau 1 ont été utilisés dans l'ammoxydation du propène (AN=acrylonitrile). Le rapport molaire entre l'oxygène dans l'air et le propène dans la charge du réacteur était de 2,7:1. Le rapport molaire entre l'ammoniaque et le propène dans la charge du réacteur était de 4,6:1. De la vapeur d'eau a été ajoutée à la charge dans un rapport molaire de 1,4:1 par rapport au propène.

Tableau 1

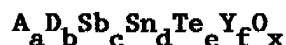
Catalyseur	Calcination (°C)	Réaction (°C)	Conversion (% butène)	Rendement (%butadiène)	Durée de vie (jours)
A	800	380	83	78,0	79
B	820	380	84	81,2	76
C	800	370	88	82,1	99
I	820	370	93	87,5	108
II	820	370	96	88,9	109
III	800	370	90	84,4	101
IV	800	370	92	86,9	106
V		370	93	86,9	108

Tableau 2

Cata- lyseur	Réaction (°C)	Conversion (% propène)	Rendement		Durée de vie lyseur (jours)
			(%AN)	(%HCN)	
A	430	87	51,1	6,2	74
B	460	89	61,5	7,3	72
C	460	90	59,1	4,3	75
I	460	96	73,7	5,2	92
II	460	92	71,4	5,4	89
III	460	92	69,7	6,1	89
IV	460	95	73,5	5,1	91
V	460	96	73,6	4,7	94

Revendications

1. Compositions catalytiques définies par la formule empirique générale (I) :



dans laquelle

- A représente un ou plusieurs éléments choisis parmi le cuivre (Cu), le vanadium (V), le molybdène (Mo) et/ou le tungstène (W)
 D représente un ou plusieurs éléments activateurs choisis parmi le cobalt (Co) et/ou le bismuth (Bi),
 Y représente un métal alcalin
 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
 $a + b + d + e \leq 11$
 x représente le nombre d'atomes d'oxygène nécessaire pour satisfaire aux exigences de valence des autres éléments présents.

2. Compositions catalytiques selon la revendication 1 sur un support constitué par un matériau réfractaire inerte.
3. Procédé pour la préparation des compositions catalytiques selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que les constituants des compositions catalytiques sous la forme d'oxydes ou de composés des éléments impliqués pouvant être transformés en oxydes, en hydroxydes ou en oxydes hydratés par chauffage et calcination sont mélangés, facultativement avec le support, et ensuite calcinés à des températures d'environ 550 à 950°C.
4. Utilisation des compositions catalytiques selon les revendications 1 ou 2 dans les réactions oxydatives d'hydrocarbures insaturés ou saturés.
5. Méthode de régénération des compositions catalytiques utilisées dans les réactions selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elles sont enlevées du réacteur, puis imprégnées d'ammoniaque aqueuse concentrée jusqu'à saturation, séchées à une température jusqu'à 150°C et calcinées à des températures de 550 à 950°C.

Notification

1. Le document III antécédentise le catalyseur I. Le catalyseur connu a été préparé par mélange des oxydes des éléments impliqués dans une bouillie aqueuse, puis par séchage et calcination du résidu solide à une température de 650 à 850°C. Le catalyseur a été utilisé dans une réaction oxydative d'hydrocarbures saturés ou insaturés. Le document fait spécialement référence à l'oxydeshydrogénation d' α -oléfines en les diènes correspondants par utilisation de ces catalyseurs spécifiques ou de catalyseurs légèrement différents. Par conséquent, l'objet des revendications 1 à 4 n'est pas nouveau, Art. 54(1) et (2) CBE.
2. Le document IV décrit un autre procédé de préparation du butadiène par oxydeshydrogénation du 1-butène au moyen d'un catalyseur à base d'oxydes. Il mentionne également l'utilisation du catalyseur pour l'ammoxydation d' α -oléfines en nitriles insaturés. Ces réactions sont effectuées dans les conditions exposées dans votre demande. Le catalyseur et la procédure décrits dans l'exemple de ce document semblent correspondre à votre catalyseur III et à sa préparation. Par conséquent, l'objet de ce document antécédentise vos revendications 1 à 4, Art. 54(1) et (2) CBE.
3. Le document V est relatif à un autre catalyseur pour l'ammoxydation du propène. Le catalyseur apparaît être au moins similaire au vôtre. Cela résulte spécialement du passage commençant au paragraphe 2 de la page 2 de ce document où il est fait référence à un catalyseur spécifique et à son utilisation. Ce catalyseur particulier apparaît être identique à votre catalyseur II. Compte tenu de ce document, les revendications 1 à 4 ne satisfont pas aux exigences des articles 52(1), 54(1) et (2) CBE.
4. L'exemple du document IV et le paragraphe du document V relatifs à l'utilisation d'un catalyseur spécifique décrivent tous deux la régénération de tels catalyseurs selon la méthode de votre revendication 5 (traitement à l'ammoniac ou au sel d'ammonium et calcination subséquente). Par conséquent, la revendication 5 ne satisfait pas à la condition de nouveauté des articles 52 (1) et 54(1) et (2) CBE.
5. Les documents I et II tels que mentionnés dans votre demande semblent tous deux indiquer que l'amélioration des réactions oxydatives au moyen de catalyseurs à base d'oxydes du même genre que ceux actuellement revendiqués dans votre demande, était connue.
6. Il n'est actuellement pas possible de savoir quelle partie de la demande pourrait servir de base à une nouvelle revendication susceptible d'être admise. Toutefois, si certains éléments lui apparaissent brevetables, le demandeur est prié de justifier son point de vue en indiquant dans sa réponse toute différence par rapport à l'état de la technique et en précisant l'importance qu'elle revêt. Il conviendrait également, compte tenu des dispositions énoncées à la règle 29(1) CBE, de déposer une revendication indépendante dans laquelle figureraient ces éléments particuliers. L'invention devrait être expliquée en des termes permettant la compréhension du problème qui doit être résolu par chacune des revendications indépendantes par rapport à l'état de la technique le plus proche, et de la solution trouvée (cf. les exigences de la règle 27(1)b) et c) CBE).

DOCUMENT III (Etat de la technique)

Un catalyseur consistant en un mélange d'oxydes de Cu, Mo, Sb, Sn et Te dans des rapports atomiques de 106:19:1000:330:47 est utilisé comme catalyseur dans l'oxydation du n-butanol en acide butyrique en phase gazeuse. La réaction est effectuée dans un réacteur à lit fluidisé à des températures de 380 à 425°C. Le rendement est d'environ 87 %, en fonction des conditions de travail, avec une sélectivité d'approximativement 64 %.

Le catalyseur est préparé par mélange des oxydes des constituants avec suffisamment d'eau pour former une bouillie. Après filtration, le résidu solide est séché et ensuite calciné à une température de 650 à 850°C (la température étant progressivement augmentée au cours du procédé) pendant 12 h. Le matériau calciné est moulu et ensuite façonné en pastilles.

Des compositions similaires des mêmes éléments présentant de légères différences du point de vue composition ont également été testées, mais il s'est avéré que la composition selon la formule précitée, avec une variation des rapports inférieure à $\pm 0,1$ %, était la meilleure, puisqu'elle pouvait être utilisée pendant des périodes plus longues sans diminution significative de son activité.

Des résultats similaires du point de vue activité et durée de vie peuvent également être obtenus lorsqu'on utilise les susdits catalyseurs tels quels ou sur support d'alumine dans l'oxydeshydrogénation d' α -oléfines en les diènes conjugués correspondants.

Il est possible de régénérer le catalyseur en brûlant les dépôts qui se forment inévitablement pendant la susdite réaction d'oxydation et qui ont tendance à réduire l'activité du catalyseur. La régénération est effectuée à des températures se situant aux alentours de 900°C.

DOCUMENT IV (Etat de la technique)

Une oléfine ayant de 4 à 10 atomes de carbone peut être déshydrogénée avec de l'oxygène moléculaire, ajouté habituellement sous forme d'air, en présence d'un catalyseur. L'oxygène est de préférence utilisé en des quantités d'environ 0,2 à 6 moles par mole d'oléfine afin d'obtenir les meilleurs résultats. Des rapports se situant à l'extérieur de ce domaine peuvent également être utilisés. Les produits réagissants peuvent être dilués, par exemple avec de la vapeur d'eau.

Les produits réagissants préférés sont le 1-butène, qui est converti en butadiène, ou l'isopentène qui donne l'isoprène. Il est à noter que le catalyseur peut également être utilisé dans d'autres réactions d'oxydation d'oléfines, par exemple l'ammoxydation d' α -oléfines qui produit des nitriles insaturés.

Les réactions sont habituellement effectuées à des températures comprises entre environ 200 et environ 600°C, avec une préférence pour celles se situant entre environ 300 et environ 500°C. Les produits réagissants peuvent être passés sur le catalyseur avec un temps de contact apparemment aussi bas qu'une fraction de seconde jusqu'à 20 secondes ou plus. La réaction peut être effectuée dans un réacteur à lit fluidisé ou fixe, à pression atmosphérique ou sur- ou subatmosphérique. Sous ces conditions, la présente invention fournit de hauts rendements en dioléfines à partir de l'oléfine correspondante.

Exemple

Une bouillie aqueuse contenant 1,17 g de $(\text{NH}_4)_4\text{VO}_3$, 2,60 g de $\text{Bi}(\text{OH})_3$, 1652 g de sol de silice Nalco^(R) à 40 % et 291,5 g de Sb_2O_3 a été préparée. Séparément, on a dissous 90,25 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 9,11 g de $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$ dans de l'eau. La bouillie et la solution ont ensuite été mélangées intimement, et l'eau a été enlevée pendant la nuit par évaporation dans un four à 110°C. Le matériau sec obtenu a été saturé deux fois avec une solution aqueuse de carbonate d'ammonium, chaque imprégnation étant suivie d'un séchage. Ensuite, le matériau solide obtenu a été chauffé à 290°C pendant 3 h et à 570°C pendant encore 16 h. Le catalyseur qui avait la formule empirique $\text{V}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Sn}_4\text{Sb}_{10}\text{Te}_{0,4}\text{O}_x$, sur support de SiO_2 , a été moulu et façonné en pastilles.

En utilisant une alimentation air/butène dans un rapport molaire d'oxygène à oléfine de 31, une température de 350°C et un temps de contact d'1 seconde, la conversion a été de 71,2 %, la sélectivité de 97 % et le rendement en butadiène de 68,9 %. Il a été aisé de régénérer le catalyseur par un traitement à l'ammoniaque aqueuse et calcination, ce qui a permis d'obtenir pratiquement les mêmes résultats qu'avec le catalyseur frais.

Ce catalyseur donne également d'excellents résultats dans l'ammoxydation du propène en acrylonitrile (jusqu'à 70 %) avec une faible teneur en acide cyanhydrique (6 %).

DOCUMENT V (Etat de la technique)

L'invention est relative à un procédé de production d'un catalyseur à oxyde composite de formule



dans laquelle

X représente K, Rb, Cs, Cu et/ou Tl,

Y représente B, Sn, P, As, Mo et/ou W,

Z représente le sélénium et/ou le tellure,

Sp représente un support inerte,

a-j représentent des rapports atomiques, respectivement,

a est 100, b est de 0 à 50, c est de 0 à 50, d est de 0 à 50, e est de 0 à 30, f est de 0 à 6, g est de 0,1 à 40, h est de 0 à 50, i est de 0 à 50, j est de 0 à 500, et x un nombre qui satisfait aux états d'oxydation des autres éléments, à condition que $b + c + d + e + f + h + i$ soit > 0 et ≤ 50 et à son utilisation dans l'ammoxydation du propène en acrylonitrile.

La préparation du catalyseur selon cette invention est décrite plus en détail ci-après.

Des oxydes, par exemple l'oxyde de bismuth, l'oxycarbonate de bismuth, l'oxyde d'antimoine et/ou des supports tels que la silice et l'alumine sous une forme pulvérulente finement divisée sont mis en suspension dans une petite quantité d'eau pour obtenir une suspension pouvant être agitée. Ensuite, des solutions aqueuses de sels, de préférence de nitrates, de cobalt, nickel, fer, sodium, potassium, rubidium, césium, cuivre, étain et/ou thallium sont mélangées avec cette suspension. Des composés du bore, phosphore, arsenic, molybdène, tungstène, sélénium et/ou tellure sont ensuite ajoutés de préférence sous la forme de solutions aqueuses. La bouillie ainsi obtenue est fortement agitée et ensuite séchée. Le produit sec sous la forme de granules ou de gâteau est soumis à un traitement thermique à une température de 270 à 350°C afin de convertir les sels en les oxydes correspondants.

Lors d'un traitement thermique supplémentaire, le produit est soumis à des températures de 450 à 650°C pendant 1 à 16h dans une atmosphère non réductrice, de préférence en présence d'oxygène moléculaire, notamment dans l'air. Le catalyseur résultant peut être moulu et/ou façonné en pastilles comme souhaité.

Ainsi, un catalyseur contenant Sb:Sn:Cu:W:K:Te dans des rapports atomiques de 100:19:20,7:2,8:0,1:5,7 sur support d' Al_2O_3 a été chargé dans un tube réactionnel en acier inoxydable ayant un diamètre intérieur de 15 mm, et on a oxydé du propène en faisant passer une charge de gaz contenant 10 % en vol. de propène, 17 % en vol. de vapeur d'eau, 19 % en vol. d'ammoniac et 54 % en vol. d'air à pression atmosphérique avec un temps de contact de 4,8 secondes à travers le tube à réaction.

Les résultats suivants ont été obtenus avec une température de réaction de 440°C :

Conversion du propylène : 91 %,

rendement en acrylonitrile : 70,8 %.

Après régénération du catalyseur utilisé par imprégnation avec du carbonate d'ammonium et calcination à 600°C, on a obtenu une conversion de 89 %, une sélectivité de 87 % et un rendement en acrylonitrile de 68,3 %.

DOCUMENT I (Etat de la technique)

(Ce document est identique au document I de l'épreuve A)

Cette invention concerne une composition catalytique à base d'oxyde d'antimoine, utile pour la déshydrogénation oxydative d'oléfines en dioléfines et composés aromatiques.

Ce catalyseur peut être défini par la formule empirique



dans laquelle α est de 50 à 98, β est de >0 à <50 , δ est de 0,001 à 25 et ϵ est un nombre choisi tel qu'il satisfasse aux exigences de valence moyenne de l'antimoine, du fer et du composant X dans le catalyseur; la somme de $\alpha + \beta + \delta$ étant égale à 100.

Des éléments activateurs X sont constitués par certains éléments de transition et/ou appartenant aux groupes principaux qui forment des composés dans plus d'un état d'oxydation. Ces éléments sont l'arsenic (As), le bismuth (Bi), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le sélénium (Se), le tellure (Te), l'étain (Sn), le tungstène (W) et le vanadium (V). Ces activateurs sont de préférence sous la forme de leurs oxydes en des quantités d'environ 0,01 à environ 20 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, à l'exclusion de tout support.

L'élément activateur peut être incorporé au catalyseur de base par coprécipitation, par imprégnation ou par d'autres méthodes.

Le catalyseur, qui peut avoir pour support des matériaux réfractaires tels que la silice, l'ilménite ou l'alumine, améliore très efficacement la réaction d'oléfines, comme les butènes, avec l'air, en alcadiènes, tel que le butadiène, ou en aldéhydes et acides carboxyliques tels que la méthacroléine et l'acide méthacrylique. Il s'est également avéré très efficace dans l'ammonoxydation d'oléfines ou dans l'oxydation d'alcools, par exemple de butanols, en les aldéhydes et acides carboxyliques correspondants.

Le catalyseur est utilisé sous des conditions réactionnelles bien connues dans l'état de la technique. C'est pourquoi il n'est pas nécessaire de préciser ces paramètres de réaction tels que les températures, pressions, agents d'oxydation, les rapports stoechiométriques des produits réagissants, la présence ou absence de diluants, la structure et la taille des réacteurs (par exemple récipients avec agitation, réacteurs à phase gazeuse à lit fixe ou à lit fluidisé, réacteurs à tube, à boucle, en cascade), l'introduction des produits réagissants, le temps de contact, le traitement des effluents et la récupération des produits, que l'ingénieur chimiste expérimenté peut faire varier et optimiser de la façon habituelle et en fonction des besoins.

Exemple

Un réacteur à lit fixe ayant un diamètre intérieur de 20 mm et une longueur de 1 000 mm a été rempli de 50 ml d'un catalyseur ayant la formule $\text{Sb}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Co}_{0,23}\text{O}_\epsilon$ et chauffé dans un bain de sel fondu contenant un mélange de quantités égales de nitrite de sodium et de nitrate de potassium. Le réacteur a été alimenté avec un mélange gazeux d'air, de 1-butène et de vapeur d'eau de façon à ce que le rapport molaire de l'air au 1-butène soit de 6:1 et celui de l'eau au 1-butène de 1,7, à une vitesse de 10 l par heure. La pression dans le réacteur était d'environ 0,1 MPa. La température de réaction a été maintenue à 410°C. La conversion du butène a été de 76 % et le rendement en butadiène de 72 %.

DOCUMENT II (Etat de la technique)

(Ce document est identique au document II de l'épreuve A)

Il est possible de faire réagir des hydrocarbures insaturés tels que des α -oléfines ayant jusqu'à 4 atomes de carbone ainsi que de l'alcool butylique tertiaire avec de l'oxygène ou des mélanges gazeux contenant de l'oxygène à des températures de 200 à 450°C pour obtenir l'aldéhyde, l'acide et/ou le diène conjugué insaturés correspondants en présence d'un catalyseur. Par conséquent, le butadiène peut être produit à partir de 1-butène, et la méthacroléine et l'acide méthacrylique à partir d'isobutène, et ce avec des rendements élevés.

Le catalyseur consiste essentiellement en



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 Y est au moins un métal choisi parmi le V, le Ru et le Nb, e est égal à 0.

Le catalyseur peut être préparé par des procédés bien connus de l'homme de l'art. Pour les substances de départ, on peut utiliser tout oxyde des éléments constitutifs du catalyseur ou tout autre composé de ces éléments qui est converti en oxyde lorsqu'il est calciné. Des sources appropriées de Mo comprennent le molybdate d'ammonium, l'acide molybdique ou le trioxyde de molybdène. Des sources appropriées de Sb comprennent les oxydes, les oxydes hydratés et les chlorures de ce dernier.

Les catalyseurs peuvent être utilisés tels quels ou sur des supports connus tels que la silice, l'alumine, la silice-alumine ou le carbure de silicium.

La réaction peut être effectuée en lit fluidisé ou en lit fixe, dans des récipients sous agitation ou dans des mélangeurs statiques, soit en phase gazeuse, soit en phase liquide, par exemple dans un solvant inerte. L'agent oxydant peut être de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène. L'air est préféré pour des raisons d'ordre économique. La charge est de préférence diluée avec un gaz inerte tel que l'azote, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. La réaction peut s'effectuer à la pression ambiante, ou sous pression élevée ou réduite, de préférence à environ 0,1 MPa.

Exemples

Sb_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$ et SnCl_2 ont été mélangés de façon homogène dans une dispersion aqueuse avec au moins quelques-uns des composés $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CsNO_3 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, VOCl_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et SiO_2 . Les mélanges ont ensuite été séchés à des températures élevées puis calcinés sous agitation à une température de 560 à 950°C sous atmosphère d'air. Le produit a ensuite été moulu jusqu'à une dimension de particules de 0,6 à 0,8 mm, puis façonné en pastilles pour fournir les catalyseurs identifiés au tableau 1 (les catalyseurs A à F ont été ajoutés à des fins de comparaison).

Un récipient de réaction à lit fixe a été garni avec les catalyseurs obtenus, et maintenu à 360°C. Un mélange gazeux de 5 % en vol. d'isobutène, 12 % en vol. d'oxygène, 48 % en vol. d'azote et 35 % en vol. de vapeur d'eau a été introduit dans le réacteur. Les résultats sont donnés au tableau 2.

Le tableau 3 indique les résultats de la conversion du 1-butène en butadiène sous des conditions similaires.

Comme il résulte de ces exemples, le rendement en les différents produits dépend largement de la composition catalytique.

Tableau 1

Catalyseur	Composition
A	$\text{Mo}_3\text{Bi}_5\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_{20}\text{j}$ sur SiO_2
B	$\text{Mo}_4\text{Bi}_6\text{Cs}_1\text{Sb}_4\text{Sn}_3\text{Te}_1\text{V}_{10}\text{j}$
C	$\text{Mo}_4\text{Bi}_1\text{Ni}_2\text{Cs}_1\text{Sb}_5\text{Sn}_4\text{Te}_5\text{j}$ sur Al_2O_3
D	$\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_{20}\text{j}$ sur SiO_2
E	$\text{Mo}_{0,5}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{j}$ sur SiO_2
F	$\text{W}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{j}$
1	$\text{Mo}_{20}\text{Bi}_1\text{Ni}_8\text{Cs}_{0,4}\text{Sb}_1\text{Sn}_{24}\text{Te}_{1,4}\text{j}$ sur SiO_2
2	$\text{Mo}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{j}$ sur SiO_2
3	$\text{Mo}_2\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{1,2}\text{Cs}_{0,16}\text{Sb}_1\text{Sn}_{1,8}\text{Te}_{0,5}\text{V}_{0,1}\text{j}$ sur SiO_2

Tableau 2

Catalyseur	Calcination (°C)	Rendement total (%) en méthacroléine et en acide méthacrylique
A	860	75,7
B	860	71,3
C	880	77,1
D	850	74,7
E	840	72,9
F	850	74,6
1	840	83,7
2	900	84,3
3	860	82,9

Tableau 3

Catalyseur	Réaction (°C)	Rendement en butadiène (%)
D	340	67
E	340	72
F	345	70
1	350	75
2	340	78
3	350	76

DOCUMENT III (Etat de la technique)

Un catalyseur consistant en un mélange d'oxydes de Cu, Mo, Sb, Sn et Te dans des rapports atomiques de 106:19:1000:330:47 est utilisé comme catalyseur dans l'oxydation du n-butanol en acide butyrique en phase gazeuse. La réaction est effectuée dans un réacteur à lit
5 fluidisé à des températures de 380 à 425°C. Le rendement est d'environ 87 %, en fonction des conditions de travail, avec une sélectivité d'approximativement 64 %.

Le catalyseur est préparé par mélange des oxydes des constituants
10 avec suffisamment d'eau pour former une bouillie. Après filtration, le résidu solide est séché et ensuite calciné à une température de 650 à 850°C (la température étant progressivement augmentée au cours du procédé) pendant 12 h. Le matériau calciné est moulu et ensuite façonné en pastilles.

15

Des compositions similaires des mêmes éléments présentant de légères différences du point de vue composition ont également été testées, mais il s'est avéré que la composition selon la formule précitée, avec une variation des rapports inférieure à $\pm 0,1$ %,
20 était la meilleure, puisqu'elle pouvait être utilisée pendant des périodes plus longues sans diminution significative de son activité.

Des résultats similaires du point de vue activité et durée de vie
25 peuvent également être obtenus lorsqu'on utilise les susdits catalyseurs tels quels ou sur support d'alumine dans l'oxydeshydrogénation d' α -oléfines en les diènes conjugués correspondants.

30 Il est possible de régénérer le catalyseur en brûlant les dépôts qui se forment inévitablement pendant la susdite réaction d'oxydation et qui ont tendance à réduire l'activité du catalyseur. La régénération est effectuée à des températures se situant aux alentours de 900°C.

35

DOCUMENT IV (Etat de la technique)

Une oléfine ayant de 4 à 10 atomes de carbone peut être déshydrogénée avec de l'oxygène moléculaire, ajouté habituellement sous forme d'air, en présence d'un catalyseur. L'oxygène est de préférence utilisé en des quantités d'environ 0,2 à 6 moles par mole d'oléfine afin d'obtenir les meilleurs résultats. Des rapports se situant à l'extérieur de ce domaine peuvent également être utilisés. Les produits réagissants peuvent être dilués, par exemple avec de la vapeur d'eau.

10 Les produits réagissants préférés sont le 1-butène, qui est converti en butadiène, ou l'isopentène qui donne l'isoprène. Il est à noter que le catalyseur peut également être utilisé dans d'autres réactions d'oxydation d'oléfines, par exemple l'ammoxydation d' α -oléfines qui produit des nitriles insaturés.

15 Les réactions sont habituellement effectuées à des températures comprises entre environ 200 et environ 600°C, avec une préférence pour celles se situant entre environ 300 et environ 500°C. Les produits réagissants peuvent être passés sur le catalyseur avec un temps de contact apparemment aussi bas qu'une fraction de seconde jusqu'à 20 secondes ou plus. La réaction peut être effectuée dans un réacteur à lit fluidisé ou fixe, à pression atmosphérique ou sur- ou subatmosphérique. Sous ces conditions, la présente invention fournit de hauts rendements en dioléfines à partir de 25 l'oléfine correspondante.

Exemple

30 Une bouillie aqueuse contenant 1,17 g de $(\text{NH}_4)_4\text{VO}_3$, 2,60 g de $\text{Bi}(\text{OH})_3$, 1652 g de sol de silice Nalco^(R) à 40 % et 291,5 g de Sb_2O_3 a été préparée. Séparément, on a dissous 90,25 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 9,11 g de $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$ dans de l'eau. La bouillie et la solution ont ensuite été mélangées intimement, et l'eau a été

35

enlevée pendant la nuit par évaporation dans un four à 110°C. Le matériau sec obtenu a été saturé deux fois avec une solution aqueuse de carbonate d'ammonium, chaque imprégnation étant suivie d'un séchage. Ensuite, le matériau solide obtenu a été chauffé à 5 290°C pendant 3 h et à 570°C pendant encore 16 h. Le catalyseur qui avait la formule empirique $V_{0,1}Bi_{0,1}Sn_4Sb_{10}Te_{0,4}O_x$, sur support de SiO_2 , a été moulu et façonné en pastilles.

En utilisant une alimentation air/butène dans un rapport molaire 10 d'oxygène à oléfine de 31, une température de 350°C et un temps de contact d'1 seconde, la conversion a été de 71,2 %, la sélectivité de 97 % et le rendement en butadiène de 68,9 %. Il a été aisé de régénérer le catalyseur par un traitement à l'ammoniaque aqueuse et 15 résultats qu'avec le catalyseur frais.

Ce catalyseur donne également d'excellents résultats dans l'ammoxydation du propène en acrylonitrile (jusqu'à 70 %) avec une faible teneur en acide cyanhydrique (6 %).

20

25

30

35

DOCUMENT V (Etat de la technique)

L'invention est relative à un procédé de production d'un catalyseur à oxyde composite de formule



dans laquelle

5

X représente K, Rb, Cs, Cu et/ou Tl,

Y représente B, Sn, P, As, Mo et/ou W,

Z représente le sélénium et/ou le tellure,

Sp représente un support inerte,

10 a-j représentent des rapports atomiques, respectivement,

a est 100, b est de 0 à 50, c est de 0 à 50, d est de 0 à 50, e est de 0 à 30, f est de 0 à 6, g est de 0,1 à 40, h est de 0 à 50, i est de 0 à 50, j est de 0 à 500, et x un nombre qui satisfait aux états d'oxydation des autres éléments, à condition que

15 $b + c + d + e + f + h + i$ soit > 0 et ≤ 50

et à son utilisation dans l'ammoxydation du propène en acrylonitrile.

La préparation du catalyseur selon cette invention est décrite plus
20 en détail ci-après.

Des oxydes, par exemple l'oxyde de bismuth, l'oxycarbonate de bismuth, l'oxyde d'antimoine et/ou des supports tels que la silice et l'alumine sous une forme pulvérulente finement divisée sont mis
25 en suspension dans une petite quantité d'eau pour obtenir une suspension pouvant être agitée. Ensuite, des solutions aqueuses de sels, de préférence de nitrates, de cobalt, nickel, fer, sodium, potassium, rubidium, césium, cuivre, étain et/ou thallium sont mélangées avec cette suspension. Des composés du bore, phosphore,
30 arsenic, molybdène, tungstène, sélénium et/ou tellure sont ensuite

35

ajoutés de préférence sous la forme de solutions aqueuses. La bouillie ainsi obtenue est fortement agitée et ensuite séchée. Le produit sec sous la forme de granules ou de gâteau est soumis à un traitement thermique à une température de 270 à 350°C afin de
5 convertir les sels en les oxydes correspondants.

Lors d'un traitement thermique supplémentaire, le produit est soumis à des températures de 450 à 650°C pendant 1 à 16h dans une atmosphère non réductrice, de préférence en présence d'oxygène
10 moléculaire, notamment dans l'air. Le catalyseur résultant peut être moulu et/ou façonné en pastilles comme souhaité.

Ainsi, un catalyseur contenant Sb:Sn:Cu:W:K:Te dans des rapports atomiques de 100:19:20,7:2,8:0,1:5,7 sur support d' Al_2O_3 a été
15 chargé dans un tube réactionnel en acier inoxydable ayant un diamètre intérieur de 15 mm, et on a oxydé du propène en faisant passer une charge de gaz contenant 10 % en vol. de propène, 17 % en vol. de vapeur d'eau, 19 % en vol. d'ammoniac et 54 % en vol. d'air à pression atmosphérique avec un temps de contact de 4,8 secondes à
20 travers le tube à réaction.

Les résultats suivants ont été obtenus avec une température de réaction de 440°C :

Conversion du propylène : 91 %,
25 rendement en acrylonitrile : 70,8 %.

Après régénération du catalyseur utilisé par imprégnation avec du carbonate d'ammonium et calcination à 600°C, on a obtenu une conversion de 89 %, une sélectivité de 87 % et un rendement en
30 acrylonitrile de 68,3 %.

DOCUMENT I (Etat de la technique)

(Ce document est identique au document I de l'épreuve A)

Cette invention concerne une composition catalytique à base d'oxyde d'antimoine, utile pour la déshydrogénation oxydative d'oléfines en dioléfines et composés aromatiques.

5 Ce catalyseur peut être défini par la formule empirique



10 dans laquelle α est de 50 à 98, β est de >0 à <50 , δ est de 0,001 à 25 et ϵ est un nombre choisi tel qu'il satisfasse aux exigences de valence moyenne de l'antimoine, du fer et du composant X dans le catalyseur; la somme de $\alpha + \beta + \delta$ étant égale à 100.

Des éléments activateurs X sont constitués par certains éléments de transition et/ou appartenant aux groupes principaux qui forment des composés dans plus d'un état d'oxydation. Ces éléments sont
15 l'arsenic (As), le bismuth (Bi), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le sélénium (Se), le tellure (Te), l'étain (Sn), le tungstène (W) et le vanadium (V). Ces activateurs sont de préférence sous la forme de leurs oxydes en des quantités d'environ 0,01 à environ 20 % en poids, de préférence de 1 à 10 %
20 en poids, par rapport au poids total du catalyseur, à l'exclusion de tout support.

L'élément activateur peut être incorporé au catalyseur de base par coprécipitation, par imprégnation ou par d'autres méthodes.
25

Le catalyseur, qui peut avoir pour support des matériaux réfractaires tels que la silice, l'ilménite ou l'alumine, améliore très efficacement la réaction d'oléfines, comme les butènes, avec l'air, en alcadiènes, tel que le butadiène, ou en aldéhydes et
30 acides carboxyliques tels que la méthacroléine et l'acide

méthacrylique. Il s'est également avéré très efficace dans l'ammonoxydation d'oléfines ou dans l'oxydation d'alcools, par exemple de butanols, en les aldéhydes et acides carboxyliques correspondants.

5

Le catalyseur est utilisé sous des conditions réactionnelles bien connues dans l'état de la technique. C'est pourquoi il n'est pas nécessaire de préciser ces paramètres de réaction tels que les températures, pressions, agents d'oxydation, les rapports stoechiométriques des produits réagissants, la présence ou absence de diluants, la structure et la taille des réacteurs (par exemple récipients avec agitation, réacteurs à phase gazeuse à lit fixe ou à lit fluidisé, réacteurs à tube, à boucle, en cascade), l'introduction des produits réagissants, le temps de contact, le traitement des effluents et la récupération des produits, que l'ingénieur chimiste expérimenté peut faire varier et optimiser de la façon habituelle et en fonction des besoins.

Exemple

20

Un réacteur à lit fixe ayant un diamètre intérieur de 20 mm et une longueur de 1 000 mm a été rempli de 50 ml d'un catalyseur ayant la formule $\text{Sb}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Co}_{0,23}\text{O}_6$ et chauffé dans un bain de sel fondu contenant un mélange de quantités égales de nitrite de sodium et de nitrate de potassium. Le réacteur a été alimenté avec un mélange gazeux d'air, de 1-butène et de vapeur d'eau de façon à ce que le rapport molaire de l'air au 1-butène soit de 6:1 et celui de l'eau au 1-butène de 1,7, à une vitesse de 10 l par heure. La pression dans le réacteur était d'environ 0,1 MPa. La température de réaction a été maintenue à 410°C. La conversion du butène a été de 76 % et le rendement en butadiène de 72 %.

35

DOCUMENT II (Etat de la technique)

(Ce document est identique au document II de l'épreuve A)

Il est possible de faire réagir des hydrocarbures insaturés tels que des α -oléfines ayant jusqu'à 4 atomes de carbone ainsi que de l'alcool butylique tertiaire avec de l'oxygène ou des mélanges gazeux contenant de l'oxygène à des températures de 200 à 450°C pour obtenir l'aldéhyde, l'acide et/ou le diène conjugué insaturés correspondants en présence d'un catalyseur. Par conséquent, le butadiène peut être produit à partir de 1-butène, et la méthacroléine et l'acide méthacrylique à partir d'isobutène, et ce avec des rendements élevés.

10

Le catalyseur consiste essentiellement en



où

- 15 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 |
| 20 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 |
- 25 aux valences des éléments dans le catalyseur dans lequel, lorsque Y est au moins un métal choisi parmi le V, le Ru et le Nb, e est égal à 0.

30

Le catalyseur peut être préparé par des procédés bien connus de l'homme de l'art. Pour les substances de départ, on peut utiliser tout oxyde des éléments constitutifs du catalyseur ou tout autre composé de ces éléments qui est converti en oxyde lorsqu'il est calciné. Des sources appropriées de Mo comprennent le molybdate d'ammonium, l'acide molybdique ou le trioxyde de molybdène. Des

35

sources appropriées de Sb comprennent les oxydes, les oxydes hydratés et les chlorures de ce dernier.

Les catalyseurs peuvent être utilisés tels quels ou sur des supports connus tels que la silice, l'alumine, la silice-alumine ou le carbure de silicium.

La réaction peut être effectuée en lit fluidisé ou en lit fixe, dans des récipients sous agitation ou dans des mélangeurs statiques, soit en phase gazeuse, soit en phase liquide, par exemple dans un solvant inerte. L'agent oxydant peut être de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène. L'air est préféré pour des raisons d'ordre économique. La charge est de préférence diluée avec un gaz inerte tel que l'azote, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. La réaction peut s'effectuer à la pression ambiante, ou sous pression élevée ou réduite, de préférence à environ 0,1 MPa.

Exemples

Sb_2O_3 , $(NH_4)_2TeO_4$ et $SnCl_2$ ont été mélangés de façon homogène dans une dispersion aqueuse avec au moins quelques-uns des composés $BiONO_3 \cdot H_2O$, $CsNO_3$, KNO_3 , $(NH_4)_2MoO_4$, $VOCl_3$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et SiO_2 . Les mélanges ont ensuite été séchés à des températures élevées puis calcinés sous agitation à une température de 560 à 950°C sous atmosphère d'air. Le produit a ensuite été moulu jusqu'à une dimension de particules de 0,6 à 0,8 mm, puis façonné en pastilles pour fournir les catalyseurs identifiés au tableau 1 (les catalyseurs A à F ont été ajoutés à des fins de comparaison).

Un récipient de réaction à lit fixe a été garni avec les catalyseurs obtenus, et maintenu à 360°C. Un mélange gazeux de 5 % en vol. d'isobutène, 12 % en vol. d'oxygène, 48 % en vol. d'azote et 35 % en vol. de vapeur d'eau a été introduit dans le réacteur. Les résultats sont donnés au tableau 2.

Le tableau 3 indique les résultats de la conversion du 1-butène en butadiène sous des conditions similaires.

Comme il résulte de ces exemples, le rendement en les différents produits dépend largement de la composition catalytique.

Tableau 1

5	Catalyseur	Composition
	A	$\text{Mo}_3\text{Bi}_5\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ sur SiO_2
	B	$\text{Mo}_4\text{Bi}_6\text{Cs}_1\text{Sb}_4\text{Sn}_3\text{Te}_1\text{V}_1\text{O}_j$
	C	$\text{Mo}_4\text{Bi}_1\text{Ni}_2\text{Cs}_1\text{Sb}_5\text{Sn}_4\text{Te}_5\text{O}_j$ sur Al_2O_3
10	D	$\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ sur SiO_2
	E	$\text{Mo}_{0,5}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$ sur SiO_2
	F	$\text{W}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$
	1	$\text{Mo}_{20}\text{Bi}_1\text{Ni}_{,8}\text{Cs}_{0,4}\text{Sb}_1\text{Sn}_{24}\text{Te}_{1,4}\text{O}_j$ sur SiO_2
15	2	$\text{Mo}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$ sur SiO_2
	3	$\text{Mo}_2\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{1,2}\text{Cs}_{0,16}\text{Sb}_1\text{Sn}_{1,8}\text{Te}_{0,5}\text{V}_{0,1}\text{O}_j$ sur SiO_2

20

Tableau 2

	Cata-lyseur	Calcination (°C)	Rendement total (%) en méthacroléine et en acide méthacrylique
	A	860	75,7
25	B	860	71,3
	C	880	77,1
	D	850	74,7
	E	840	72,9
	F	850	74,6
30	1	840	83,7
	2	900	84,3
	3	860	82,9

Tableau 3

35	Catalyseur	Réaction (°C)	Rendement en butadiène (%)
	D	340	67
	E	340	72
	F	345	70
	1	350	75
	2	340	78
	3	350	76