



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

**Europäische
Eignungsprüfung**

**European
qualifying examination**

**Examen européen de
qualification**

Prüfungssekretariat

Examination Secretariat

Secrétariat d'examen

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2000

EPREUVE B CHIMIE

CETTE ÉPREUVE CONTIENT :

- | | |
|---------------------------------------|-------------------|
| * DESCRIPTION DE LA DEMANDE | 2000/B(C)/F/1-8 |
| * NOTIFICATION | 2000/B(C)/F/9 |
| * DOCUMENT DI (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 2000/B(C)/F/10-12 |
| * DOCUMENT DII (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 2000/B(C)/F/13-14 |

DESCRIPTION DE LA DEMANDE

La présente invention vise l'oxydation d'hydrocarbures en phase gazeuse, à l'aide d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène, et un catalyseur amélioré pour ce procédé.

Comme dans beaucoup de procédés antérieurement connus, notre procédé comprend la mise en
5 contact des hydrocarbures en phase gazeuse avec de l'oxygène ou des gaz contenant de l'oxygène (tels que l'air), en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs employés dans les procédés connus contiennent du pentoxyde de vanadium et du dioxyde de titane ayant la structure de l'anatase. Notre procédé diffère des procédés de l'état de la technique en ce sens qu'un catalyseur différent est utilisé.

Le présent catalyseur d'oxydation est formé à partir de V_2O_5 (pentoxyde de vanadium) et de TiO_2 rutile (dioxyde de titane rutile).

Le TiO_2 existe sous la forme de trois structures cristallines : c'est-à-dire le rutile, l'anatase et la brookite. Ces structures peuvent aisément être distinguées l'une de l'autre par diffraction aux rayons X. Le TiO_2 sous la forme rutile au sens de la présente invention est constitué par n'importe quel TiO_2 contenant au moins 50 % en poids de rutile, le reste étant de l'anatase, de la brookite, ou du TiO_2 amorphe.

Ce catalyseur s'est révélé plus efficace que ceux utilisés dans l'état de la technique où le dioxyde de titane est sous forme d'anatase.

Les catalyseurs sont normalement évalués sur la base de leur activité et de leur sélectivité à l'égard d'une réaction donnée. Il y a activité accrue lorsque la conversion des matériaux de départ, à une température donnée, est augmentée (ou lorsque pour une conversion donnée une température
25 inférieure peut être utilisée). On parlera de sélectivité accrue si, dans des conditions réactionnelles données, le produit recherché est présent en une plus grande quantité dans le flux de production.

PROBLÈME

30 L'un des objets de l'invention est de fournir un catalyseur contenant du V_2O_5 et du TiO_2 et ayant une réactivité élevée dans les procédés industriels d'oxydation, et dont la sélectivité vis-à-vis des produits recherchés est conservée ou améliorée.

SOLUTION

- Ces buts, ainsi que d'autres qui ressortiront davantage de la description ci-après, sont atteints grâce à un catalyseur d'oxydation qui comprend du pentoxyde de vanadium et du dioxyde de titane rutilé,
- 5 ledit catalyseur comportant de 1 à 50% en poids de pentoxyde de vanadium et ayant une surface spécifique dans le domaine de 5 à 100 m²/g, et grâce à un procédé dans lequel un hydrocarbure est oxydé en phase gazeuse avec de l'oxygène ou avec des gaz contenant de l'oxygène, en présence dudit catalyseur.

10

LE CATALYSEUR

Le présent catalyseur peut être préparé par tout procédé permettant de faire en sorte que le dioxyde de titane est sous forme de rutilé TiO_2 , le catalyseur contenant de 1 à 50% de pentoxyde de vanadium et présentant une surface spécifique dans le domaine de 5 à 100 m²/g.

Dans le cadre de la présente invention, l'expression surface spécifique désigne la surface BET, c'est-à-dire la surface déterminée par l'adsorption d'azote selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller.

- L'une des méthodes de préparation de tels catalyseurs consiste à mettre en contact un composé gazeux du vanadium, tel que l'oxychlorure de vanadium (VOCl_3) avec une structure de support de dioxyde de titane rutilé et à hydrolyser le VOCl_3 sur ledit support à obtenir du pentoxyde de vanadium. Le VOCl_3 gazeux peut être mis en contact une ou plusieurs fois avec le support rutilé. L'hydrolyse du composé de vanadium est généralement effectuée en chauffant dans un courant d'air jusqu'à une
- 25 température d'au moins 250 °C.

Le catalyseur peut également être obtenu en préparant un hydrogel de TiO_2 , en mélangeant ce dernier avec une solution aqueuse de V(IV) (voir plus loin), en précipitant l'oxyde de vanadium et en séchant par atomisation et en calcinant la suspension obtenue.

30

Le terme "calcination" signifie le chauffage d'une substance solide en vue de provoquer un changement physique ou chimique.

Enfin, le catalyseur peut être obtenu par un procédé comprenant la précipitation du mélange d'une solution aqueuse de **Ti(IV)** avec une solution aqueuse de **V(IV)** (voir plus loin), suivie de la coprécipitation des oxydes de titane et de vanadium, du séchage, de l'oxydation et de la calcination du précipité.

5

Les formules **Ti(IV)** et **V(IV)** désignent le titane et le vanadium à leur degré d'oxydation +4, comme, par exemple, dans **VO²⁺** et **TiO²⁺**, ainsi que **TiCl₄**. La préparation de la solution de **V(IV)** à partir de **V₂O₅** suppose la réduction de **V(V)** (c'est-à-dire du vanadium au degré d'oxydation +5) par exemple au moyen d'acide oxalique.

10

Le procédé comprend de préférence les étapes suivantes :

- a) préparation d'une solution de **Ti(IV)** ayant un pH inférieur à 1,0, par hydrolyse partielle du **TiCl₄** en solution aqueuse ,
- b) préparation d'une solution de **V(IV)** par dissolution de **V₂O₅** solide en suspension dans une solution aqueuse d'acide oxalique ,
- c) mélange des solutions a) et b) ,
- d) coprécipitation des oxydes de vanadium et de titane et
- e) séparation du précipité obtenu en d), séchage, oxydation et calcination du précipité à des températures supérieures à 250 °C.

La coprécipitation des composés de vanadium et de titane peut s'effectuer, p.ex., en ajoutant une base à la solution contenant **V(IV)** et **Ti(IV)**. Une base appropriée est constitué par l'ammoniaque aqueuse. Les températures de calcination préférées vont de 250 °C à 1000 °C, de préférence de 350 °C à 800 °C, spécialement de 400 °C à 700 °C, et plus préférentiellement de 500 °C à 600 °C.

25

Le catalyseur contient de 1 à 50% en poids de pentoxyde de vanadium, de préférence de 10 à 35%, et plus préférentiellement de 15 à 25%.

LES HYDROCARBURES

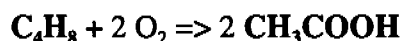
30

Il n'y a pas de limitations en ce qui concerne les hydrocarbures devant être oxydés dans le présent procédé pour autant qu'ils soient gazeux ou qu'ils puissent être amenés à l'état gazeux à une température et/ou sous une pression raisonnable. Sont préférés l'oxydation de l'ortho-xylène, du naphthalène ou des butènes.

L'ortho-xylène peut être oxydé en anhydride phtalique :



5 L'oxydation d'un butène ou d'un mélange de butènes à l'aide du présent catalyseur donne généralement de l'acide acétique :



EXEMPLES

10

Les exemples expérimentaux qui suivent sont donnés à titre illustratif et ne restreignent pas la portée de l'invention. Tous les catalyseurs préparés selon ces exemples ont une surface spécifique BET dans le domaine allant de 5 à 100 m²/g.

Exemple 1

- a) Un dioxyde de titane rutile a été choisi en tant que substrat catalytique. Ce dioxyde de titane rutile a une surface spécifique de 10 mètres carrés par gramme et a été tamisé jusqu'à un domaine granulométrique de 200 à 300 micromètres.
- b) Le substrat catalytique a ensuite été disposé dans un tube en "U" dans lequel on fait passer pendant deux heures à une température de 50 °C et à un débit de 20 cm³ par minute un mélange de vapeur d'eau et d'air (première étape de procédé). On fait ensuite passer de l'air sec à 140 °C dans le tube, pendant quatre heures supplémentaires, pour éliminer l'excès d'eau du substrat catalytique. On laisse ensuite revenir le tube à la température ambiante et on y fait passer de l'air sec contenant de la vapeur d'oxytrichlorure de vanadium (VOCl₃) pendant une nuit (étape de procédé deux). Une fois ce laps de temps écoulé, on fait monter lentement la température du tube jusqu'à 350 °C, tout en faisant passer de l'air sec par le tube afin d'éliminer le chlorure d'hydrogène gazeux et d'achever l'hydrolyse de l'oxytrichlorure de vanadium en pentoxyde de vanadium (étape de procédé trois).
- 25
- 30

Les étapes 1, 2 et 3 ont été réalisées 6 fois au total.

On constate que le catalyseur ainsi obtenu contient 21,5% en poids de V₂O₅.

Exemple 2

- 5 a) On suspend 10 g de V_2O_5 (pentoxyde de vanadium) dans une solution d'acide oxalique (20,8 g dans 200 cm^3 d'eau distillée), dans un ballon tricol ; on chauffe la suspension à $70\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à ce que le V_2O_5 soit complètement réduit en V(IV). La réaction est terminée lorsqu'une solution bleu clair est obtenue. Le temps nécessaire pour la réduction complète est d'environ 2 heures. On refroidit la solution et on sépare par filtration les résidus de V_2O_5 qui n'ont pas réagi.
- 10 b) On ajoute lentement, goutte à goutte, 50 cm^3 de $TiCl_4$ à un deuxième ballon contenant une solution de HCl dans H_2O (10 cm^3 d' HCl à 37% dans 300 cm^3 d' H_2O). On agite vigoureusement la solution, et puis on refroidit le ballon dans un bain de glace pendant l'hydrolyse partielle du $TiCl_4$.

On mélange les deux solutions pendant qu'elles sont froides.

Pour effectuer la précipitation, on ajoute, goutte à goutte sous agitation, une solution de NH_4OH (30% de NH_3) jusqu'à l'obtention d'un pH de 1,0. Une opalescence initiale apparaît, et la précipitation est terminée après environ 12 heures. Le précipité est séché à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures et calciné à $350\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 heures. Le TiO_2 du catalyseur ainsi obtenu est sous la forme cristalline rutil, et la fraction de vanadium qu'il contient, exprimée en pourcentage pondéral de V_2O_5 , est de 21,9%.

Exemple 3

- 25 a) A 1500 g d'une solution aqueuse agitée à 10% de sulfate de titane à $40\text{ }^\circ\text{C}$, on ajoute 1700 g d'ammoniaque à 15% en un laps de temps de 10 minutes, à une température de $40\text{ }^\circ\text{C}$. L'hydrogel d'oxyde de titane résultant est filtré, puis lavé à l'eau à trois reprises. L'hydrogel est séché pendant 3 heures à $110\text{ }^\circ\text{C}$, puis pendant 18 heures à $250\text{ }^\circ\text{C}$.

- b) 199 g de pentoxyde de vanadium sont mis en suspension dans 398 g d'eau pure, et chauffés sous agitation jusqu'à 80 °C. Ensuite on ajoute progressivement 418 g d'acide oxalique pour réduire le vanadium et produire une solution d'oxalate de vanadium (IV). La formation d'une solution homogène confirme que la réduction du vanadium est complète; puis on refroidit jusqu'à 40 °C. On ajoute, en agitant soigneusement, l'hydrogel d'oxyde de titane séché obtenu à l'étape (a) à la solution d'oxalate de vanadium (IV) résultante, et le mélange est séché par atomisation. Les fines particules sphériques obtenues sont calcinées dans un moufle à 350 °C pendant 3 heures.
- 10 Le catalyseur résultant contient de l'oxyde de titane sous forme rutil cristallin, et la fraction de vanadium, exprimée en pourcentage pondéral de V_2O_5 , est de 20,2 %.

Exemples 4-8

Les catalyseurs sont préparés comme dans l'exemple 2, mais après séchage, le produit solide est calciné à 450 °C pendant 3 heures (exemple 4), ou à 500 °C pendant 3 heures (exemple 5), ou à 550 °C pendant 3 heures (exemple 6), ou à 600 °C pendant 3 heures (exemple 7), ou à 650 °C pendant 3 heures (exemple 8).

Exemple 9

Les catalyseurs préparés par le procédé décrit aux exemples précédents sont utilisés pour l'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique en phase gazeuse avec l'air.

- La réaction est effectuée à une vitesse spatiale horaire de 5 000 heures⁻¹, le taux de conversion visé étant de 99% et la sélectivité envisagée à l'égard de l'anhydride étant de 50%. La conversion recherchée a été obtenue à des températures de réaction situées entre 290 et 330 °C.

- Au contraire, les catalyseurs disponibles dans le commerce qui sont constitués de 21% en poids de V_2O_5 et de TiO_2 anatase, nécessitent une température de réaction d'au moins 360 °C pour atteindre une conversion de 99% pour une sélectivité à l'égard de l'anhydride de 50 %.

- Ces données démontrent la supériorité des catalyseurs selon la présente invention, lesquels font preuve d'activités élevées à des températures inférieures d'au moins 30 °C à celles utilisées dans l'état de la technique. Les présents catalyseurs sont donc très intéressants d'un point de vue commercial.

Exemple 10

Dans un réacteur à lit fluidisé d'un diamètre de 40 mm, on introduit 300 g de catalyseur amené par tamisage à 0,1-0,3 mm. On amène au réacteur 150 l/h d'air, 10 l/h de n-butène et 100 l/h de vapeur.

- 5 La température interne du réacteur a été maintenue à 315 °C. Le gaz effluent est refroidi de sorte à provoquer la condensation de l'eau et des acides, que l'on sépare. Le gaz résiduel contient en plus des oxydes de carbone, du butène qui n'a pas réagi. Les catalyseurs des exemples 1 à 8, et un catalyseur disponible dans le commerce ont été testés. Les taux de conversion de butène obtenus, de même que la sélectivité vis-à-vis des différents produits réactionnels individuels sont réunis au tableau suivant.

10

Catalyseur selon

l'exemple n°

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>*</u>
<u>Conversion du butène (en %)</u>	80	85	90	85	85	80	78	75	40

Sélectivité (en pourcentage pondéral de produits +)

Acide acétique	25	40	35	38	55	60	45	35	40
Acide propionique	5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	3	8	0,5
Acide formique	0,5	0,0	0,5	0,3	0,5	0,0	4	6	0,0
Acide maléique	7	8	6	6	4	2	0,0	0,0	5
Formaldéhyde	9	0,5	4	0,5	0,0	3	10	15	2
Oxydes de carbone	43	45	48	47	35	21	25	40	48

25

- 30 * Catalyseur disponible dans le commerce (21% en poids de V_2O_5 sur du TiO_2 anatase)
+ Le complément à 100% en poids est constitué par des produits qui n'ont pas été identifiés.

Ces résultats montrent une nouvelle fois les excellentes activités et sélectivités pouvant être obtenues avec les catalyseurs selon l'invention.

Revendications

1. Procédé pour oxyder des hydrocarbures en phase gazeuse avec de l'oxygène ou des gaz contenant de l'oxygène, consistant à mettre en contact les gaz de réaction avec un catalyseur comprenant du pentoxyde de vanadium et du dioxyde de titane, ledit catalyseur contenant de 1 à 50% en poids de pentoxyde de vanadium et ayant une surface spécifique BET allant de 5 à 100 m²/g, caractérisé en ce que le dioxyde de titane est présent sous la forme de cristaux dioxyde de titane rutil.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'hydrocarbure est un butène ou un mélange d'hydrocarbures contenant un butène.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'hydrocarbure est le o-xylène.
4. Catalyseur comprenant du pentoxyde de vanadium et du dioxyde de titane, ledit catalyseur contenant de 1 à 50% en poids de pentoxyde de vanadium et ayant une surface spécifique BET allant de 5 à 100 m²/g, caractérisé en ce que le dioxyde de titane est présent sous la forme de cristaux dioxyde de titane rutil.

NOTIFICATION

1. L'objet des revendications 1 à 4 n'est pas nouveau. Voir document (DI) qui décrit les procédés et le catalyseur selon des actuelles revendications 1, 3 et 4 (v. DI, exemples 1-4). Voir document (DII) qui divulgue aussi l'objet de l'actuelle revendication 2 (v. DII, exemple 3).
2. Si vous désirez maintenir la demande, vous êtes invité à soumettre des revendications qui tiennent compte des objections ci-dessus et qui soient conformes aux dispositions de la CBE, notamment en ce qui concerne la nouveauté, l'activité inventive, la clarté, l'exposé de l'invention dans les pièces de la demande telle que déposée initialement et, si nécessaire, l'unité d'invention (art. 54(1) et (2), 56, 84, 123(2) et 82 CBE).
3. Dans votre réponse, vous êtes prié d'identifier également la différence entre les nouvelles revendications et l'état de la technique et l'importance de cette différence, et de présenter l'invention d'une manière telle que l'on puisse comprendre à la fois le problème technique à résoudre par rapport à l'état de la technique et la solution trouvée (cf. règle 27(1)(c) CBE et les Directives C-IV, 9.5), ainsi que votre avis concernant la question de l'activité inventive.
4. D'après les Directives (C-III, 4.4), toute revendication indépendante doit spécifier clairement la totalité des caractéristiques nécessaires à la définition de l'invention, c'est-à-dire que chaque revendication indépendante doit indiquer toutes les caractéristiques nécessaires pour résoudre le problème sur lequel l'invention est basée.
5. Votre attention est attirée sur le fait que la demande ne peut pas être modifiée d'une manière telle que son objet s'étende au-delà du contenu de la demande telle que déposée (art. 123 (2) CBE). Par conséquent, et cela également eu égard aux Directives E-II, 1 et C-VI, 5.4, vous devez expliquer de quel endroit des documents de la demande initiale ont été dérivées directement et de façon non ambiguë les nouvelles caractéristiques contenues dans toute revendication nouvellement formulée.
6. Il est suggéré de ne pas déposer de description adaptée tant que la division d'examen n'a pas fait savoir que les revendications modifiées sont accordables.

DOCUMENT DI (Etat de la technique)

L'invention porte sur un catalyseur contenant du TiO_2 et du V_2O_5 et un procédé d'oxydation dans lequel ce catalyseur est mis en oeuvre. Ce catalyseur est utilisé de préférence dans l'oxydation de l'o-xylène ou du naphthalène pour obtenir de l'anhydride phthalique, ou dans l'oxydation des butènes (comme le n-butène) pour obtenir de l'acide acétique et/ou maléique.

5

Le présent catalyseur contient de 5 à 50 % en poids de pentoxyde de vanadium. Il a de préférence une surface spécifique BET de 10 à 100 m^2/g .

Le catalyseur peut être obtenu par imprégnation d'un support constitué par du rutil avec une solution aqueuse d'un composé de V(IV) thermiquement décomposable. Le support imprégné peut ensuite être séché et calciné dans une atmosphère oxydante pour donner le catalyseur recherché.

Alternativement, un composé gazeux thermiquement décomposable et contenant du vanadium peut être adsorbé sur un support constitué par du rutil. Le support sur lequel a été adsorbé le composé de vanadium peut ensuite subir un traitement thermique et, si nécessaire, une hydrolyse afin de convertir le composé de vanadium en pentoxyde de vanadium.

Enfin, le catalyseur peut être obtenu en combinant un hydrogel de TiO_2 fraîchement préparé avec un composé de V(IV) décomposable thermiquement (tel que l'oxalate de vanadium (IV)), en éliminant le solvant (étape de séchage) et en calcinant le mélange séché. Au moins une des étapes de séchage et de calcination doit se dérouler dans une atmosphère oxydante de sorte à former du pentoxyde de vanadium.

De préférence, au moins 50 % en poids, et plus préférentiellement 90 % en poids du TiO_2 du
25 catalyseur est sous forme rutil.

Des méthodes préférentielles pour obtenir le catalyseur selon la présente invention sont illustrées par les exemples 1 et 2 ci-après.

Exemple 1

- 5 a) A 300 g d'une solution agitée aqueuse à 10% de sulfate de titane, on ajoute 340 g d'ammoniaque à 15%, en 10 minutes, à une température de 40 °C. On filtre l'hydrogel d'oxyde de titane obtenu, et on lave à l'eau le précipité à trois reprises. Le précipité est séché pendant 3 heures à 110 °C, puis pendant 18 heures à 250 °C.
- 10 b) On met en suspension 40 g de pentoxyde de vanadium dans 80 g d'eau pure et on chauffe sous agitation à 80 °C. On ajoute ensuite progressivement 84 g d'acide oxalique pour réduire le vanadium et former une solution d'oxalate de vanadium (IV). Lorsque tout l'acide oxalique a été ajouté; la formation d'une solution homogène confirme la réaction complète du vanadium; on refroidit ensuite à 40 °C. On ajoute l'hydrogel d'oxyde de titane obtenu à l'étape (a) à la solution résultante d'oxalate de vanadyle sous agitation, et on sèche le mélange par atomisation. Les fines particules sphériques ainsi séchées par atomisation sont calcinées dans un moufle à 350 °C pendant 3 heures.

Le catalyseur ainsi obtenu contient de l'oxyde de titane sous forme de rutile cristallisé (92%) et la fraction de vanadium dans le catalyseur, exprimée en pourcentage en poids de V_2O_5 , est de 20,3%.

Exemple 2

Comme substrat, on choisit un dioxyde de titane rutile, calciné à 950 °C, et d'une surface spécifique BET de 10 m²/g et amené par tamisage à un domaine granulométrique de 200-300 micromètres.

- 25 On place ensuite le substrat catalytique dans un tube de verre et on fait passer dans le tube un mélange de vapeur d'eau et d'air, pendant deux heures, à 50 °C, à 20 cm³ par minute. On fait ensuite passer de l'air sec à 145 °C dans le tube pendant quatre heures supplémentaires afin d'éliminer l'eau excédentaire du substrat catalytique. On laisse ensuite refroidir le tube jusqu'à la température ambiante et l'on y fait passer, durant la nuit, de l'air sec contenant de l'oxytrichlorure de vanadium
- 30 ($VOCl_3$).

Après ce laps de temps, on fait monter lentement la température du tube jusqu'à 350 °C tout en faisant passer de l'air sec dans le tube pour enlever le chlorure d'hydrogène gazeux et achever l'hydrolyse de l'oxytrichlorure de vanadium en pentoxyde de vanadium.

- 5 On soumet le support rutile 5 fois au même traitement pour augmenter la quantité de vanadium adsorbé sur le support.

Il est constaté que la quantité de pentoxyde de vanadium associée au dioxyde de titane est de 21,7% en poids de V_2O_5 par rapport au poids de TiO_2 . 96 % du TiO_2 est sous forme rutile.

10

Exemple 3

Les catalyseurs décrits dans les exemples 1 et 2 sont utilisés pour l'oxydation avec de l'air en phase gazeuse en lit fluidisé du naphthalène en anhydride phtalique.

Le procédé a été conduit à 330 °C dans un lit fluidisé à base de ce catalyseur. Le naphthalène liquide a été injecté directement au bas du lit du catalyseur et vaporisé immédiatement ; l'air a été introduit au moyen d'une plaque de distribution.

On observe des taux de conversion du naphthalène supérieur à 90%. Un catalyseur de platine sur silice n'a pu fournir qu'une conversion de 40% dans ces conditions.

Exemple 4

- 25 Les catalyseurs préparés par le procédé décrit aux exemples 1 et 2 sont également utilisés pour l'oxydation en phase gazeuse de l'o-xylène en anhydride phtalique.

Le procédé a été opéré à 305°C, avec une vitesse horaire spatiale du gaz d'environ 5 000 heures⁻¹. La conversion de l'o-xylène est de presque 100%.

DOCUMENT DII (Etat de la technique)

La présente invention concerne un nouveau procédé pour fabriquer des catalyseurs à base de rutile (TiO_2) et de V_2O_5 . Ces catalyseurs sont par exemple utiles dans l'oxydation de l'o-xylène ou du naphthalène en anhydride phtalique, ou dans l'oxydation de butènes en acides acétique et/ou maléique.

- 5 Ce nouveau procédé assure une distribution plus équilibrée du V_2O_5 au sein du TiO_2 . Le nouveau procédé diffère de ceux décrits dans l'état de la technique en ce que les oxydes de vanadium et de titane sont coprécipités en solution aqueuse.

Le procédé comprend de préférence les étapes suivantes :

- (i) préparation d'une solution aqueuse d'un composé de Ti(IV) ;
- (ii) préparation d'une solution aqueuse d'un composé de V(IV) ;
- (iii) mélange des solutions (i) et (ii) ;
- (iv) coprécipitation des oxydes de vanadium et de titane ;
- (v) séparation du précipité obtenu en (iv), séchage et calcination du précipité.

L'étape (i) est effectuée le plus facilement par l'hydrolyse partielle du TiCl_4 de façon à obtenir une solution aqueuse ayant un pH final inférieur à 1,0.

L'étape (ii) peut être réalisée par dissolution de V_2O_5 solide dans une solution d'acide oxalique.

La coprécipitation (étape (iv)) est de préférence effectuée par addition d'une base à la solution combinée ou par chauffage de la solution à une valeur appropriée de pH.

- 25 La calcination nécessite des températures supérieures à 250 °C. L'étape (v) de séchage et/ou de calcination devrait être effectuée dans un milieu oxydant de sorte à convertir l'oxyde de vanadium en V_2O_5 .

Les exemples suivants serviront à illustrer davantage l'invention.

Exemple 1

- 5 a) Dans un ballon tricol, on met en suspension de 5 g de V_2O_5 (pentoxyde de vanadium) dans une solution d'acide oxalique (10,4 g dans 100 cm³ d'eau distillée) ; la suspension est chauffée à 70 °C, et sous courant d'azote, jusqu'à ce que le V_2O_5 soit complètement réduit en V(IV), c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'une solution bleu clair. Le temps qui a été nécessaire pour la réduction complète est d'environ 2 heures. On refroidit la solution et on sépare par filtration tous résidus de V_2O_5 n'ayant pas réagi.
- 10 b) On introduit goutte à goutte, lentement, 25 cm³ de $TiCl_4$ dans un deuxième ballon immergé dans un bain eau/glace et contenant une solution aqueuse de HCl (5 cm³ de HCl à 37% dans 150 cm³ de H_2O) ; la solution est maintenue sous agitation vigoureuse pendant l'hydrolyse partielle du $TiCl_4$.

Les deux solutions sont ensuite mélangées à froid.

La précipitation a été effectuée par addition, goutte à goutte, sous agitation d'une solution de NH_4OH (30 % de NH_3) jusqu'à l'obtention d'un pH de 1,0 dans la solution. Une opalescence initiale est formée, et la précipitation est complète après environ 12 heures.

Le précipité est séché à 80 °C pendant 24 heures et calciné à 350 °C pendant 3 heures. La surface spécifique du catalyseur obtenu à la fin est de 45 m²/g. Le TiO_2 obtenu est sous la forme rutile, et la fraction de vanadium dans le catalyseur, exprimée en pourcentage en poids de V_2O_5 , est de 21,8%.

Exemples 2 et 3

Le catalyseur produit selon l'exemple 1 a été testé

- 30 - dans l'oxydation en phase gazeuse de l'o-xylène en anhydride phtalique, à des températures allant de 290 à 310 °C, et à des vitesses horaires spatiales de l'ordre de 5 000 heures⁻¹ ; des conversions presque quantitatives de l'o-xylène ont été observées ;
- 35 - dans l'oxydation du n-butène. La réaction a été effectuée dans un réacteur à lit fluidisé (15 l/h d'air ; 1 l/h de n-butène, 10 l/h de vapeur ; température de réaction 310 °C). Des rendements élevés d'acide acétique ont été observés, alors que l'oxydation en oxydes de carbone a été maintenu à un minimum.