

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 084 363**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 56908**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 6/04** (2018.01), B 01 J 21/06, 23/04, 23/28,
37/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.07.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.01.20 Bulletin 20/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sment public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BERARD SANDRINE, FORGET
SEVERINE, VALLEE CHRISTOPHE et DELCROIX
DAMIEN.

⑦3 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 **PROCEDE DE METATHESE DES OLEFINES UTILISANT UN CATALYSEUR CONTENANT DU SILICIUM, DU
MOLYBDENE ET UN ELEMENT ALCALIN.**

⑤7 L'invention concerne un procédé de métathèse des
oléfines utilisant un catalyseur préparé à partir d'un précur-
seur comprenant du molybdène et du silicium et présentant
au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo déposé et
incorporé au sein d'une matrice mésoporeuse contenant au
moins un élément alcalin.

FR 3 084 363 - A1



Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne un procédé de métathèse des oléfines utilisant un catalyseur préparé à partir d'un précurseur comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo déposé et incorporé au sein d'une matrice mésoporeuse contenant au moins un élément alcalin à une teneur précise.

Art antérieur

La métathèse des oléfines est une réaction importante dans divers domaines de la chimie. En synthèse organique, cette réaction, catalysée par des complexes organométalliques, est utilisée pour obtenir diverses molécules à haute valeur ajoutée. En pétrochimie, la métathèse des oléfines présente un grand intérêt pratique notamment pour le rééquilibrage des oléfines légères issues du craquage à la vapeur, telles que l'éthylène, le propylène et les butènes. En particulier, la métathèse croisée de l'éthylène avec le butène-2 pour donner du propylène est une réaction d'intérêt compte tenu de la demande croissante de propylène sur le marché.

Différents types de catalyseurs sont susceptibles d'être utilisés dans la réaction de métathèse. Il est possible d'utiliser des catalyseurs homogènes, dont les éléments constitutifs sont tous solubles dans le milieu de la réaction, ou alors des catalyseurs hétérogènes insolubles dans le milieu réactionnel.

La métathèse des oléfines légères met en œuvre des catalyseurs hétérogènes. La technologie décrite dans le brevet US 8.586.813 utilise un catalyseur à base d'oxyde de tungstène déposé sur un support silicique WO_3/SiO_2 . Cependant, les catalyseurs hétérogènes à base de tungstène fonctionnent à une température relativement haute, généralement à une température supérieure à 300°C et ne sont que modérément actifs.

Il est par ailleurs connu que des catalyseurs de métathèse à base d'oxyde de rhénium Re_2O_7 tels que ceux décrits dans la publication de Chauvin dans Journal of Molecular Catalysis 1991, 65, 39 présentent de bonnes activités à des températures

proches de la température ambiante. D'autres catalyseurs à base d'oxyde de molybdène tels que ceux décrits dans la publication D. P. Debecker et al., J. Catal., 2011, 277, 2, 154 et les brevets GB 1.164.687 et GB 1.117.968 de la société Shell ont été également développés. Le procédé de Shell utilise par exemple des catalyseurs à base d'oxydes de molybdène et de cobalt déposés sur un support aluminique $\text{CoMoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ et dopés au phosphore, comme décrit dans le brevet US 4.754.099.

Un intérêt du molybdène (Mo) est qu'il est moins cher que le Rhénium (Re). De plus, sa stabilité et son activité sont intermédiaires entre celles du Rhénium (Re) et du tungstène (W). En particulier, le molybdène peut être actif dès la température ambiante.

La préparation de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène (MoO_3) se fait classiquement par imprégnation d'une solution aqueuse d'un sel de molybdène ou d'un hétéropolyanion comprenant du molybdène tel que par exemple l'isopolyanion heptamolybdate d'ammonium sur un support tel que la silice, l'alumine ou un aluminosilicate poreux. Les catalyseurs préparés à partir de précurseurs du type heptamolybdate d'ammonium manquent cependant d'activité et de stabilité.

La demande FR 3039546 décrit a mis au point des catalyseurs préparés à base de précurseurs hétéropolyanions, tel que $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ présentant une meilleure activité par rapport à d'autres hétéropolyanions.

Il existe toujours un besoin de développer de nouveaux catalyseurs présentant des performances améliorées en terme notamment de stabilité vis-à-vis de la réaction de métathèse tout en conservant une bonne activité.

Un avantage d'améliorer la stabilité du catalyseur est de limiter les étapes coûteuses de régénération dudit catalyseur mis en œuvre notamment lors de la métathèse entre l'éthylène et le butène-2 pour la production de propylène.

Un objectif de la présente invention est donc de fournir un procédé de métathèse des oléfines utilisant un catalyseur présentant des performances améliorées notamment en termes de stabilité.

5 La demanderesse a découvert de nouveaux catalyseurs permettant d'améliorer significativement leurs stabilités pour les procédés de métathèse. Lesdits catalyseurs sont préparés à partir d'une matrice mésoporeuse contenant au moins un élément alcalin et d'au moins un précurseur comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo.

10 Il a été trouvé, de manière inattendue, que l'utilisation de ladite matrice mésoporeuse contenant au moins un élément alcalin à une teneur donnée augmente la stabilité des catalyseurs hétérogènes lors de leur mise en œuvre dans un procédé de métathèse sans impacter leur activité.

15 Un avantage de l'invention est que la stabilité du catalyseur et sa durée de vie dans un procédé de métathèse sont améliorées sans que l'activité du catalyseur soit impactée. Ainsi la productivité globale du procédé selon l'invention est améliorée sur le long terme.

20 Un autre avantage est que la mise en œuvre des catalyseurs dans le procédé selon l'invention peut être réalisée sur des temps de cycle longs, avant régénération dudit catalyseur, plus longs que les temps de cycle des catalyseurs de l'art antérieur ce qui permet de réduire significativement les coûts de fonctionnement du procédé.

Objet de l'invention

25 La présente invention concerne donc un procédé de métathèse d'oléfine comprenant la mise en contact d'oléfines avec un catalyseur comprenant une matrice mésoporeuse comprenant au moins un élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium à une teneur massique comprise entre 100 et 1000 ppm par rapport à la masse de matrice, et des éléments molybdène et silicium, lesdits éléments étant incorporés à ladite matrice au moyen

d'un précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant un enchaînement de liaisons covalentes Si-O-Mo.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur de métathèse comprenant :

- 5 - une étape de préparation d'une matrice mésoporeuse comprenant au moins un élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium à une teneur massique comprise entre 100 et 1000 ppm par rapport à la masse de matrice, et
- une étape d'incorporation des élément Si et Mo à ladite matrice par mise en
10 contact de ladite matrice avec au moins un précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant un enchaînement de liaisons covalente Si-O-Mo.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de métathèse comprenant :

- 15 - une étape de préparation d'un catalyseur comprenant une matrice mésoporeuse contenant au moins un élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium à une teneur massique comprise entre 100 et 1000 ppm par rapport à la masse de matrice et les éléments molybdène et silicium, lesdits éléments étant incorporés à ladite matrice au moyen d'au moins un précurseur de type hétéropolyanion
20 comprenant du molybdène et du silicium et présentant un enchaînement de liaisons covalentes Si-O-Mo, et
- une étape de métathèse comprenant la mise en contact du catalyseur obtenu à l'étape précédente avec une charge oléfinique.

Description détaillée de l'invention

- 25 La présente invention concerne donc un procédé de métathèse d'oléfine comprenant la mise en contact d'oléfine avec un catalyseur comprenant une matrice mésoporeuse contenant un élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium à une teneur massique comprise entre 100

et 1000 ppm par rapport à la masse de matrice, et des éléments molybdène et silicium, lesdits éléments étant incorporés à ladite matrice au moyen d'un précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant un enchaînement de liaisons covalentes Si-O-Mo.

- 5 Un avantage de l'invention est que la stabilité du catalyseur et sa durée de vie dans un procédé de métathèse sont améliorées sans que l'activité du catalyseur soit impactée. Ainsi la productivité globale du procédé selon l'invention est améliorée sur le long terme.

10 Les catalyseurs selon l'invention sont caractérisés par leurs teneurs en élément alcalin dans la matrice et en élément alcalin incorporé par au moins un précurseur à ladite matrice. Ainsi au sens de la présente invention, on entend par teneur massique globale, la somme des teneurs en élément alcalin contenu dans la matrice et en élément alcalin incorporé à ladite matrice par au moins un précurseur.

15 Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention comprend une teneur massique en élément alcalin contenu dans la matrice mésoporeuse comprise entre 100 et 1000 ppm de élément alcalin, de préférence entre 120 et 850 ppm, de préférence entre 130 et 750 ppm, de préférence entre 140 et 650 ppm, de préférence entre 150 et 550 ppm et de manière préférée entre 160 et 450 ppm exprimé par rapport à la masse de la matrice mésoporeuse.

20 Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention comprend une teneur massique en élément alcalin apporté à la matrice par un précurseur de type hétéropolyanion comprise entre 0 et 175 ppm, de préférence comprise entre 0,1 et 160 ppm par rapport à la masse du catalyseur.

25 Avantageusement, le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention comprend une teneur massique globale en élément alcalin comprise entre 100 et 1175 ppm, de préférence entre 120 et 1025 ppm, de préférence entre 130 et 925 ppm, de préférence entre 140 et 825 ppm, de préférence entre 150 et 725 ppm, et de préférence entre 150 et 625 ppm. Ladite teneur massique globale

en élément alcalin correspond au élément alcalin apporté par la matrice mésoporeuse et par l'incorporation du précurseur.

MATRICE

5 La matrice mésoporeuse utilisée dans la préparation du catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention est avantageusement une matrice à base d'oxyde d'aluminium.

Ladite matrice à base d'oxyde dite mésoporeuse est entendue selon la présente invention comme une matrice comprenant des pores dont la taille varie entre 2 et 50 nm selon la classification de l'IUPAC (K. S. W. Sing, D. H. Everett,; W. R. A. Haul, L. 10 Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603). Ladite matrice à base d'oxyde dite mésoporeuse peut également comprendre des pores de taille inférieure à 2 nm ou des pores de taille supérieure à 50 nm.

Préférentiellement, la matrice mésoporeuse à base d'oxyde d'aluminium présente une surface spécifique selon la méthode BET comprise entre 10 et 500 m²/g, et de 15 préférence comprise entre 50 et 500 m²/g, et un volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure d'au moins 0,1 ml/g, de préférence compris entre 0,3 et 1,5 ml/g, de manière préférée compris entre 0,4 et 1,2 ml/g et de manière plus préférée compris entre 0,5 et 1,0 ml/g.

L'élément alcalin contenu dans la matrice mésoporeuse utilisée dans la préparation 20 du catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention est choisi indépendamment parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium, de préférence parmi le sodium, le potassium et le césium, de manière plus préférée parmi le sodium et le potassium, et de manière encore plus préférée l'élément alcalin est le sodium.

25 L'élément alcalin est majoritairement apporté par la matrice mésoporeuse. La teneur en élément alcalin de la matrice mésoporeuse utilisée pour la préparation du catalyseur est avantageusement compris entre 100 et 1000 ppm de élément alcalin, de préférence entre 120 et 850 ppm, de préférence entre 130 et 750 ppm, de

préférence entre 140 et 650 ppm, de préférence entre 150 et 550 ppm et de manière préférée entre 160 et 450 ppm par rapport à la masse de la matrice mésoporeuse.

5 Lorsque la matrice comprend plusieurs éléments alcalins tels que défini ci-dessus, la teneur en élément alcalin correspond à la somme des teneurs en lesdits éléments alcalins.

Un apport complémentaire en élément alcalin peut être réalisé par le précurseur de type hétéropolyanion de la phase active notamment en cas de présence de traces de élément alcalin dans ledit précurseur. Ledit apport correspond à une teneur massique complémentaire en élément alcalin comprise entre 0 et 175 ppm, de
10 préférence comprise entre 0,1 et 160 ppm par rapport à la masse du catalyseur. L'apport complémentaire en élément alcalin par le précurseur au catalyseur selon l'invention doit donc rester minoritaire et inférieur à l'apport de élément alcalin par la matrice mésoporeuse.

Avantageusement, le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon
15 l'invention comprend une teneur massique globale en élément alcalin comprise entre 100 et 1175 ppm, de préférence entre 120 et 1025 ppm, de préférence entre 130 et 925 ppm, de préférence entre 140 et 825 ppm, de préférence entre 150 et 725 ppm, et de préférence entre 150 et 625 ppm. Ladite teneur massique globale en élément alcalin correspond au élément alcalin apporté par la matrice
20 mésoporeuse et par l'incorporation du précurseur.

Dans un mode de réalisation préféré, la matrice mésoporeuse peut également contenir du soufre, à une teneur massique comprise entre 400 et 4000 ppm de soufre par rapport à la masse de la matrice mésoporeuse, de préférence entre 360 et 3600 ppm, de préférence entre 450 et 2700 ppm, de préférence entre 540
25 et 1800 ppm et de manière préférée entre 630 et 1350 ppm.

Lorsqu'il est présent le soufre en combinaison avec l'élément alcalin dans la matrice mésoporeuse permet d'obtenir, lors de la mise œuvre d'un catalyseur comprenant ladite matrice dans un procédé de métathèse selon l'invention, d'excellentes performances en termes de stabilité et également d'activité.

Précurseur hétéropolyanion

Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention comprend en outre de la matrice mésoporeuse, des éléments molybdène, silicium, lesdits éléments étant incorporés à ladite matrice au moyen d'un précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant un enchaînement de liaisons covalentes Si-O-Mo.

Le précurseur de type hétéropolyanion utilisé lors de la préparation du catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention est à base de molybdène. Avantageusement, ledit précurseur répond à la formule générale (I)



dans laquelle,

- x est au moins égal à 1, de préférence x est égal à 1 ou 2,
- m est compris entre 1 et 30,
- b est compris entre 0 et 20 et de préférence entre 0 et 10,
- m+b est supérieur ou égal à 5,
- y est supérieur ou égal à 20, de préférence y est compris entre 20 et 70,
- h est compris entre 0 et 12,
- q est compris entre 1 et 20, de préférence entre 3 et 12,
- n est compris entre 0 et 200,
- x, m, b, y, h, n et q étant des nombres entiers,
- M étant un élément métallique autre que le silicium et le molybdène. De préférence M est choisi parmi l'aluminium, le zinc, le nickel, le cobalt, le tungstène, le vanadium, le niobium, le tantale, le fer et le cuivre, de préférence M est un élément métallique choisi parmi l'aluminium, le cobalt et le tungstène, de manière plus préférée parmi l'aluminium et le cobalt et de manière encore plus préférée, l'élément métallique M est le cobalt.

Le précurseur de type hétéropolyanion de formule générale (I) peut être incorporé dans la matrice mésoporeuse sous forme de sels ou sous forme d'acide. Dans le cas où le précurseur de type hétéropolyanion est incorporé sous forme d'acide, la charge q^- est compensée par des protons H^+ . Lorsque l'hétéropolyanion est introduit sous forme de sel, les contre-ions du sel d'hétéropolyanion sont choisis parmi tous les cations connus de l'Homme du métier. On peut citer à titre d'exemple le proton, les ions ammoniums, les ions phosphoniums, les ions alcalins, les ions alcalino-terreux, les éléments de transition, etc. Le sel peut comprendre un mélange d'un même cation ou de cations différents.

10 Un ou plusieurs précurseurs de type hétéropolyanion à base de molybdène répondant à la formule (I) peu(ven)t être incorporé(s) à la matrice mésoporeuse pour préparer le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention.

Lorsque un précurseur de type hétéropolyanion à base de molybdène est utilisé dans la préparation du catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention ne contient pas d'élément métallique M, ledit précurseur est
15 avantageusement choisi parmi un hétéropolyanion de Strandberg de formule $Si_2Mo_5O_{23}^{8-}$, nH_2O , un hétéropolyanion d'Anderson de formule $SiMo_6O_{24}^{8-}$, nH_2O , un hétéropolyanion de Keggin de formule $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$, nH_2O , un hétéropolyanion de Keggin lacunaire de formule $SiMo_{11}O_{39}^{8-}$, nH_2O , un hétéropolyanion de Keggin
20 lacunaire de formule $SiMo_9O_{34}^{10-}$, nH_2O , un hétéropolyanion de Dawson de formule $Si_2Mo_{18}O_{62}^{8-}$, nH_2O , un hétéropolyanion de Preyssler de formule $Si_5Mo_{30}O_{110}^{20-}$, nH_2O .

Lorsque un précurseur de type hétéropolyanion à base de molybdène utilisé dans la préparation du catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention contient un élément métallique M autre que le molybdène et le silicium, de
25 préférence M étant le cobalt, il est avantageusement choisi dans le groupe formé par un hétéropolyanion de Strandberg de formule $Si_2Mo_4CoO_{23}^{12-}$, nH_2O , un hétéropolyanion d'Anderson de formule $SiMo_5CoO_{24}^{12-}$, nH_2O , un hétéropolyanion de Keggin de formule $SiMo_{11}CoO_{40}^{8-}$, nH_2O , un hétéropolyanion de Keggin lacunaire de
30 formule $SiMo_{10}CoO_{39}^{12-}$, nH_2O , un hétéropolyanion de Keggin lacunaire de formule

$\text{SiMo}_8\text{CoO}_{34}^{14-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un hétéropolyanion de Dawson de formule $\text{Si}_2\text{Mo}_{17}\text{CoO}_{62}^{12-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un hétéropolyanion de Preyssler de formule $\text{Si}_5\text{Mo}_{29}\text{CoO}_{110}^{24-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, (dont la préparation est précisément décrite dans la demande FR 2.764.211).

5 Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention comprend une teneur massique en élément molybdène apporté par le précurseur de formule (I) selon l'invention comprise entre 1,0 et 40,0%, de préférence entre 2,0 et 30,0%, de façon préférée entre 2,0 et 20,0%, exprimé en pourcentage massique de molybdène par rapport à la masse de catalyseur.

10 Le catalyseur utilisé selon l'invention comprend une teneur massique en élément silicium apporté par le précurseur de formule (I) comprise entre 0,01 et 10,0%, de préférence entre 0,02 et 5,0%, de façon préférée entre 0,02 et 2,0%, et de manière très préférée entre 0,02 et 1,0% exprimée en pourcentage massique d'élément silicium par rapport à la masse de catalyseur.

15 Dans le cas de l'utilisation d'un mélange de précurseurs, la teneur massique du catalyseur en élément silicium apporté par les précurseurs de formule générale (I) correspond à la somme des teneurs massiques en élément silicium apporté par chacun des précurseurs.

20 Dans le cas de l'utilisation d'un mélange de précurseurs, la teneur massique du catalyseur en élément molybdène apporté par les précurseurs de formule générale (I) correspond à la somme des teneurs massiques en élément molybdène apporté par chacun des précurseurs.

Procédé de préparation du catalyseur

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation du catalyseur mis en œuvre dans le procédé selon l'invention, ledit procédé de préparation comprenant

- 25
- une étape de préparation d'une matrice mésoporeuse contenant au moins un élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium à une teneur massique comprise entre 100 et 1000 ppm par rapport à la masse de la matrice mésoporeuse, et

- une étape d'incorporation des éléments molybdène et silicium à ladite matrice par la mise en contact de ladite matrice avec au moins un précurseur comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo.

5 Le catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention peut être préparé selon des méthodes connues de l'Homme du métier.

Dans une variante du procédé de préparation du catalyseur utilisé selon l'invention, on dépose le précurseur comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo à la surface d'une matrice mésoporeuse
10 à base d'oxyde préformée contenant un élément alcalin.

L'élément alcalin contenu dans la matrice mésoporeuse obtenue à l'issue de la première étape du procédé de préparation du catalyseur selon l'invention est choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium, de préférence l'élément alcalin est choisi parmi le sodium, le potassium et le césium, de manière
15 plus préférée parmi le sodium et le potassium et de manière encore plus préférée, l'élément alcalin est le sodium.

La teneur massique en ledit élément alcalin de ladite matrice mésoporeuse est comprise entre 100 et 1000 ppm de élément alcalin, de préférence entre 120 et 850 ppm, de préférence entre 130 et 750 ppm, de préférence entre 140 et 650 ppm, de
20 préférence entre 150 et 550 ppm et de manière préférée entre 160 et 450 ppm par rapport à la masse de la matrice mésoporeuse.

Dans un mode de réalisation particulier, la matrice mésoporeuse peut également contenir du soufre, avantageusement à une teneur massique comprise entre 400 et 4000 ppm de soufre par rapport à la masse de la matrice mésoporeuse. Le soufre
25 contenu dans la matrice mésoporeuse peut être introduit par addition d'un composé contenant du soufre lors de la synthèse de la matrice mésoporeuse ou lors de la mise en forme de la matrice mésoporeuse. A titre d'exemple, et sans caractère limitatif, les composés contenant du soufre listés ci-après peuvent être utilisés pour incorporer le soufre à la matrice mésoporeuse : acide sulfurique, sulfate d'aluminium,

sels alcalins et métalliques des sulfates, hydrogénosulfates et thiosulfates, sels alcalins et métalliques des alkylsulfates, arylsulfates, alkylsulfonates et arylsulfonates, diméthylsulfoxyde, sulfolane.

5 La matrice mésoporeuse peut être commerciale ou obtenue à l'issue de l'étape de préparation selon les méthodes connues de l'Homme du métier, notamment par utilisation des méthodes de synthèse « traditionnelles » inorganiques : précipitation/gélification à partir de sels dans des conditions douces de température et de pression ; ou « modernes » métallo-organiques : précipitation/gélification à partir d'alcoxydes dans des conditions douces de température et de pression. Dans
10 la suite du texte et par souci de simplification, ces méthodes sont dénommées simplement « sol-gel ».

La matrice mésoporeuse peut être sous forme de poudre ou bien mise en forme, par exemple sous forme de poudre pastillée, concassée, tamisée, de granulés, de tablettes, de billes, de roues, de sphères ou d'extrudés (cylindres creux ou non,
15 cylindres multilobés à 2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple, cylindres torsadés), ou d'anneaux.

L'élément alcalin contenu dans la matrice mésoporeuse choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium, peut être introduit par addition d'un composé contenant ledit élément alcalin lors de la synthèse de la matrice
20 mésoporeuse ou lors de la mise en forme de la matrice mésoporeuse. A titre d'exemple, et sans caractère limitatif, les composés contenant un élément alcalin listés ci-après peuvent être utilisés pour introduire ledit alcalin à ladite matrice : chlorure de sodium, chlorure de potassium, bromure de sodium, nitrate de sodium, carbonate de sodium, phosphate de sodium, hydrogénophosphate de sodium, di-
25 hydrogénophosphate de sodium, sulfate de sodium, acétate de sodium, éthylate de sodium, propylate de sodium, aluminat de sodium, molybdate de sodium, ou soude.

De manière préférée, la matrice mésoporeuse est à base d'oxyde d'aluminium.

Selon un mode de réalisation, la matrice mésoporeuse à base d'oxyde d'aluminium est préparée à partir d'une poudre de boehmite obtenue par hydrolyse d'alcoolates

d'aluminium. Des exemples de poudre de boehmite préparés par hydrolyse d'alcoolates d'aluminium peuvent être trouvés dans les brevets FR 1391644 ou US 5,055,019. L'élément alcalin peut être introduit au cours de cette réaction d'hydrolyse d'alcoolates d'aluminium par addition à cette étape d'un composé
5 contenant un élément alcalin, par exemple l'éthylate de sodium ou le propylate de sodium.

Selon un autre mode de réalisation, la matrice mésoporeuse à base d'oxyde d'aluminium est préparée à partir d'une poudre de boehmite obtenue par une réaction de précipitation à partir de sels d'aluminium. La poudre de boehmite peut
10 par exemple être obtenue par précipitation de solutions basiques et/ou acides de sels d'aluminium induite par changement de pH ou toute autre méthode connue de l'homme de métier. L'élément alcalin peut être introduit au cours de cette réaction de précipitation. Par exemple, la réaction de précipitation peut être une réaction entre
15 l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium, ou une réaction entre l'aluminate de sodium et l'acide sulfurique, ou encore une réaction entre le sulfate d'aluminium et la soude. La quantité d'élément alcalin présent dans la matrice mésoporeuse à base d'oxyde d'aluminium sera alors dictée par les lavages à l'eau pratiqués sur la poudre de boehmite obtenue.

La poudre de boehmite peut ensuite être mise en forme, par exemple par malaxage
20 et/ou extrusion. L'élément alcalin peut également être introduit lors de la mise en forme, par exemple par addition d'un composé contenant l'élément alcalin (par exemple sous la forme d'une solution de chlorure de sodium, chlorure de potassium, bromure de sodium, nitrate de sodium, carbonate de sodium, phosphate de sodium, hydrogénophosphate de sodium, di-hydrogénophosphate de sodium, sulfate de
25 sodium, acétate de sodium, aluminate de sodium) pendant le malaxage. Un ou plusieurs traitements thermiques ou hydrothermaux peuvent ensuite conduire à l'obtention de l'alumine. De manière préférée, le traitement thermique est une calcination sous air sec à une température comprise entre 540°C et 800°C.

De manière préférée, la matrice mésoporeuse à base d'oxyde d'aluminium sera préparée par une réaction de précipitation entre l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium, suivie éventuellement d'un traitement thermique tel qu'une calcination.

5 L'élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium peut également être introduit sur le support après les étapes de mise en forme et de traitement thermique par une imprégnation à sec ou en excès d'une solution contenant l'élément alcalin.

10 Ainsi selon l'invention l'élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium, est introduit à la matrice mésoporeuse par l'une des méthodes décrites ci-dessus.

Le dépôt ou l'incorporation du précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo sur la matrice mésoporeuse peut se faire avant, pendant ou après la mise en forme de la matrice mésoporeuse contenant un élément alcalin.

15 Le dépôt ou l'incorporation du précurseur contenant du molybdène et du silicium à la matrice mésoporeuse pour la préparation du catalyseur mis en œuvre dans le procédé de métathèse selon l'invention peut se faire par les méthodes dites d'imprégnation à sec, d'imprégnation en excès, CVD (chemical vapor deposition selon la terminologie anglo-saxonne), CLD (chemical liquid deposition selon la
20 terminologie anglo-saxonne), etc. décrites par exemple dans « Catalysis by transition metal sulphides, from molecular theory to industrial application, Ed Hervé Toulhouat and Pascal Raybaud, p137».

Dans un mode de réalisation, le catalyseur peut être préparé par imprégnation à sec selon le procédé comprenant les étapes suivantes :

25 a1) solubilisation du précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo, dans un solvant tel que le volume de solution correspond au volume poreux total de la

matrice mésoporeuse présentant une teneur massique en élément alcalin comprise entre 100 et 1000 ppm.

b1) imprégnation de ladite matrice mésoporeuse avec la solution obtenue à l'étape a1), maturation éventuelle du solide imprégné ainsi obtenu,

5 c1) étape optionnelle de séchage, de calcination et/ou de traitement à la vapeur du solide obtenu à l'issue de l'étape b1), à une pression supérieure ou égale à 0,1 MPa ou inférieure ou égale à 0,1 MPa, dans une gamme de température allant de 50°C à 1000°C,

10 d1) étape d'activation thermique du solide obtenu à l'issue de l'étape c1), à une pression supérieure ou égale à 0,1 MPa ou inférieure ou égale à 0,1 MPa, dans une gamme de température allant de 100°C à 1000°C.

La maturation éventuellement mis en œuvre dans l'étape b1) est réalisée dans une atmosphère et à une température contrôlées de façon à favoriser la dispersion dudit précurseur sur l'ensemble de la surface de la matrice. Avantageusement, la
15 maturation est réalisée à une température comprise entre 20 et 120°C et une pression comprise entre 0,01 et 1 MPa.

Les étapes c1) et/ou d1) peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante, réductrice ou neutre.

De préférence, l'étape c1) optionnelle de séchage est réalisée dans une gamme de
20 température allant de 20°C à 200°C, de préférence de 50°C à 150°C et de manière préférée de 100°C à 130°C durant une période inférieure à 72 h et de préférence inférieure à 24 h.

De préférence, l'étape d1) d'activation thermique est réalisée sous atmosphère neutre ou oxydante à pression atmosphérique dans une gamme de température
25 allant de 200°C à 800°C, de manière préférée de 350°C à 650°C. De préférence, l'atmosphère est de l'azote ou de l'air dans une gamme de débit de 0,01 à 20 NI/h par gramme de solide obtenu à l'issue de l'étape c1), de préférence de 0,1 à 10 NI/h par gramme de solide obtenu à l'issue de l'étape (c1).

Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur peut être préparé par imprégnation en excès, selon le procédé comprenant les étapes suivantes :

5 a2) solubilisation du précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo, dans un solvant tel que le volume de solution correspond à entre 1,5 et 20 fois le volume poreux total de la matrice mésoporeuse, ladite matrice présentant une teneur massique en élément alcalin comprise entre 100 et 1000 ppm,

10 b2) imprégnation de la matrice mésoporeuse, avec la solution obtenue à l'étape a2), filtration et récupération du solide, maturation éventuelle du solide imprégné ainsi obtenu,

c2) étape optionnelle de séchage, de calcination et/ou de traitement à la vapeur du solide obtenu à l'issue de l'étape b2) à une pression supérieure ou égale à 0,1 MPa ou inférieure ou égale à 0,1 MPa, dans une gamme de température allant de 50°C à 1000°C,

15 d2) étape d'activation thermique du solide obtenu à l'issue de l'étape c2) à une pression supérieure ou égale à 0,1 MPa ou inférieure ou égale à 0,1 MPa, dans une gamme de température allant de 100°C à 1000°C.

20 La maturation éventuellement mise en œuvre dans l'étape b2) est réalisée dans une atmosphère et à une température contrôlées de façon à favoriser la dispersion dudit précurseur sur l'ensemble de la surface de la matrice mésoporeuse. Avantageusement, la maturation est réalisée à une température comprise entre 20 et 120°C et une pression comprise entre 0,01 et 1 MPa.

25 De préférence, la solubilisation du précurseur de type hétéropolyanion dans l'étape a2) est réalisée dans un solvant tel que volume de solution correspond à entre 2 et 10 fois le volume poreux de la matrice mésoporeuse.

Les étapes c2) et/ou d2) peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante, réductrice ou neutre.

De préférence, l'étape c2) optionnelle de séchage est réalisée dans une gamme de température de 20°C à 200°C, de préférence de 50°C à 150°C et de manière préférée de 100°C à 130°C durant une période inférieure à 72 h et de préférence inférieure à 24 h.

- 5 De préférence, l'étape d2) d'activation thermique est réalisée sous atmosphère neutre ou oxydante à pression atmosphérique dans une gamme de température allant de 200°C à 800°C, de manière préférée de 350°C à 650°C. De préférence, l'atmosphère est de l'azote ou de l'air dans une gamme de débit de 0,01 à 10 NI/h par gramme de solide obtenu à l'issue de l'étape c2), de préférence de 0,1 à 5 NI/h
- 10 par gramme de solide obtenu à l'issue de l'étape c2).

Des composés organiques, appelés additifs organiques, peuvent également être introduits lors de la préparation du catalyseur. Au moins un additif organique peut être introduit par imprégnation sur la matrice mésoporeuse avant l'étape d'imprégnation du précurseur de type hétéropolyanion (étape b1 ou b2), en co-

15 imprégnation avec le précurseur ou en post-imprégnation après imprégnation du précurseur.

Lesdits composés organiques ou additifs utilisés sont choisis parmi les agents chélatants, les agents non chélatants, les agents réducteurs et les additifs connus de l'Homme du métier.

- 20 Lesdits composés organiques, ou additifs, sont avantageusement choisis parmi les mono-, di- ou polyalcools éventuellement étherifiés, les acides carboxyliques (acide citrique, acide acétique...), les sucres, les mono, di ou polysaccharides non cycliques tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose ou le sucrose, les esters cycliques ou non, les éthers cycliques ou non, les cétones, les composés combinant
- 25 plusieurs de ces fonctions (cétones, acides carboxyliques, éthers, esters, alcools, amines, etc.), les éthers-couronnes, les cyclodextrines et les composés contenant au moins du soufre, ou du phosphore ou de l'azote comme l'acide nitriloacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, ou la diéthylènetriamine, les acides aminés et composés zwitterioniques, pris seuls ou en mélange.

Le solvant d'imprégnation et/ou de solubilisation peut être choisi parmi tout solvant connu de l'Homme du métier tel que l'eau, les solvants organiques, les liquides ioniques. Un mélange de solvants peut également être utilisé.

5 Un ou plusieurs autres éléments métalliques peu(ven)t également entrer dans la composition du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention. Cet élément métallique peut être choisi parmi le zinc, le nickel, le cobalt, le tungstène, le vanadium, le niobium, le tantale, le fer et le cuivre. Ledit élément métallique peut être introduit à une teneur comprise entre 0,01 et 10%, et de préférence entre 0,02 et 5% exprimé en % massique de métal par rapport à la masse de catalyseur.

10 Ledit élément métallique peut être apporté par un composé choisi parmi les sels et/ou les oxydes de zinc, de nickel, de cobalt, de tungstène, de vanadium, de niobium, de tantale, de fer et de cuivre, de préférence les sels et/ou les oxydes de zinc, de nickel, de cobalt, de tungstène. De préférence, le composé est un sel, un carboxylate, un alcoxyde ou un oxyde de cobalt. De manière préférée, le composé
15 est $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ou CoO . De manière très préférée, le composé est $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Ledit élément métallique peut être introduit par imprégnation sur la matrice mésoporeuse avant l'imprégnation du(des) précurseur(s) de type(s) hétéropolyanion selon l'invention en co-imprégnation avec (le)lesdits précurseur(s) selon l'invention ou en post-imprégnation après imprégnation (du)desdits précurseur(s) selon
20 l'invention.

Dans le cas où le catalyseur utilisé dans le procédé de métathèse selon l'invention est obtenu sous forme de poudre à l'issue des différents procédés de préparation exposés ci-dessus, ledit catalyseur peut être mis en forme selon les méthodes bien
25 connues de l'Homme du métier. Ainsi, ledit catalyseur peut être mis sous forme de poudre pastillée, concassée, tamisée, de granulés, de tablettes, de billes, de roues, de sphères ou d'extrudés (cylindres creux ou non, cylindres multilobés à 2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple, cylindres torsadés), ou d'anneaux, etc. De préférence, ledit catalyseur est mis sous forme d'extrudés.

Lors de ladite opération de mise en forme, le catalyseur utilisé dans le procédé de métathèse selon l'invention peut éventuellement être mélangé avec au moins un matériau oxyde poreux ayant le rôle de liant de façon à générer les propriétés physiques du catalyseur adéquates au procédé selon l'invention (résistance mécanique, résistance à l'attrition, etc.).

Ledit matériau oxyde poreux est préférentiellement un matériau oxyde poreux choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, la magnésie, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cérium, les phosphates d'aluminium et un mélange d'au moins deux des oxydes cités ci-dessus. Ledit matériau oxyde poreux peut également être choisi parmi les mélanges alumine-oxyde de bore, alumine-oxyde de titane, alumine-zircone et oxyde de titane-zircone. Les aluminates, par exemple les aluminates de magnésium, de calcium, de baryum, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre et de zinc, ainsi que les aluminates mixtes, par exemple ceux contenant au moins deux des métaux cités ci-dessus, sont avantageusement utilisés comme matériau oxyde poreux. On peut utiliser également les titanates, par exemple les titanates de zinc, nickel, cobalt. On peut aussi avantageusement employer des mélanges d'alumine et de silice et des mélanges d'alumine avec d'autres composés comme les éléments du groupe VIB, le phosphore, le fluor ou le bore. Il est encore possible d'employer des argiles simples, synthétiques ou naturelles de type phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ou phyllosilicate 3:1 trioctaédrique telles que la kaolinite, l'antigorite, la chrysotile, la montmorillonite, la beidellite, la vermiculite, le talc, l'hectorite, la saponite, la laponite. Ces argiles peuvent être éventuellement délaminiées. On peut aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et d'argile et des mélanges de silice-alumine et d'argile. Les divers mélanges utilisant au moins deux des composés cités ci-dessus conviennent également pour assurer le rôle de liant.

Éventuellement, au moins un adjuvant organique est également mélangé au cours de ladite étape de mise en forme de ladite matrice. La présence dudit adjuvant organique facilite la mise en forme par extrusion. Ledit adjuvant organique peut avantageusement être choisi parmi les polyvinylpyrrolidones, les polymères

- cellulosiques et leurs dérivés, de préférence choisis parmi les éthers de cellulose tels que par exemple le Methocel, commercialisé par la société Dow Chemical, les alcools polyvinyliques, les polyéthylène glycols, les polyacrylamides, les polysaccharides, les polymères naturels et leurs dérivés tels que par exemple les
- 5 alginates, les polyesters, les polyamides et polyamides aromatiques, les polyéthers, les poly(aryléther), les polyuréthanes, les polysulfones tels que les polyéthers surfone, les polymères hétérocycliques, de préférence choisis parmi les polyimides, les polyéthers imides, les polyesters imides, les polyamides imides, et les polybenzimidazole.
- 10 La proportion dudit adjuvant organique est avantageusement comprise entre 0 et 20% en poids, de préférence entre 0 et 10% massique et de manière préférée entre 0 et 7% massique, par rapport à la masse totale de la matrice mésoporeuse mise en forme.

Réaction de métathèse

- 15 La présente invention concerne donc un procédé de métathèse d'oléfines comprenant la mise en contact d'une charge oléfinique avec un catalyseur comprenant une matrice mésoporeuse comprenant un élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium à une teneur massique comprise entre 100 et 1000 ppm par rapport à la masse de matrice, et les éléments
- 20 molybdène et silicium, lesdits éléments étant incorporés à ladite matrice au moyen d'un précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant un enchaînement de liaisons covalentes Si-O-Mo.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de métathèse comprenant

- 25 - une étape de préparation d'un catalyseur comprenant les éléments molybdène et silicium, lesdits éléments étant incorporés à ladite matrice au moyen d'au moins un précurseur comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo, et une matrice mésoporeuse comprenant un élément alcalin choisi parmi le lithium, le

sodium, le potassium, le rubidium et le césium à une teneur comprise entre 100 et 1000 ppm,

- une étape de métathèse comprenant la mise en contact du catalyseur obtenu à l'étape précédente avec une charge oléfinique.

- 5 Le procédé de métathèse des oléfines selon l'invention comprend une étape de mise en contact des oléfines avec le catalyseur préparé par un procédé de préparation tel que défini ci-dessus, est avantageusement réalisé à une température comprise entre 0 et 500°C, de préférence comprise entre 10 et 400°C, de préférence entre 20 et 350°C, de préférence entre 30 et 300°C, de préférence entre 40 et 250°C et de
10 manière préférée entre 50 et 200°C.

- L'étape de métathèse par mise en contact des oléfines avec ledit catalyseur peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide ou en phase mixte gaz-liquide. La réaction peut être réalisée en batch, dans un réacteur agité, ou en continu, en faisant passer le ou les réactifs oléfiniques à travers un lit fixe, un lit mobile ou un lit
15 fluidisé du catalyseur.

La pression à laquelle l'étape de mise en contact du procédé selon l'invention est effectué n'est pas critique. Cependant, pour une opération en phase liquide, il est avantageux de maintenir une pression au moins égale à la pression de vapeur du mélange réactionnel à la température de la réaction.

- 20 Dans un mode de réalisation, le procédé peut être mis en œuvre de préférence en l'absence de solvants.

Dans un autre mode de réalisation, le procédé peut être mis en œuvre en présence d'un solvant tel qu'un hydrocarbure, notamment un hydrocarbure halogéné, aliphatique, cyclanique ou aromatique.

- 25 La charge oléfinique susceptible de réagir en métathèse dans le procédé selon l'invention comprend des oléfines linéaires répondant à la formule générale $R^1R^2C=CR^3R^4$, où R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyl, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 20, de préférence

de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, de préférence entre 1 et 4, et de préférence comprenant 1, 2, ou 3 atomes de carbones, ou des oléfines de structure cyclique, le cycle comportant de 3 à 20 atomes de carbone.

On peut soit faire réagir une oléfine sur elle-même, on parle alors d'homométathèse, soit faire réagir plusieurs oléfines entre elles en mélange, on parle alors de métathèse(s) croisée(s). Le procédé de métathèse selon l'invention est en particulier un procédé de métathèse croisée de l'éthylène avec le butène-2 pour donner du propylène, ou bien d'homométathèse du propylène pour donner un mélange d'éthylène et de butène-2.

D'autres oléfines susceptibles de réagir en métathèse sont les monooléfines ou les polyoléfines, linéaires ou cycliques, portant des groupes fonctionnels comme par exemple des halogènes ou des groupements esters. Le procédé peut également mettre en œuvre, en co-métathèse, un mélange des oléfines précédentes.

Dans le cas de la production de propylène par métathèse entre l'éthylène et le butène-2, le butène-2 peut de préférence provenir d'une réaction de dimérisation de l'éthylène en présence d'un catalyseur homogène ou hétérogène connu de l'Homme du métier. Par exemple, le butène-2 peut provenir d'une dimérisation de l'éthylène en présence d'un complexe de nickel du type $\text{NiCl}_2(\text{PBU}_3)_2$ produisant un mélange de butène-1 et de butène-2 par catalyse homogène. Par exemple, le butène-2 peut provenir d'une dimérisation de l'éthylène en présence d'un catalyseur hétérogène à base de nickel du type $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ produisant un mélange de butène-1 et de butène-2 par catalyse hétérogène.

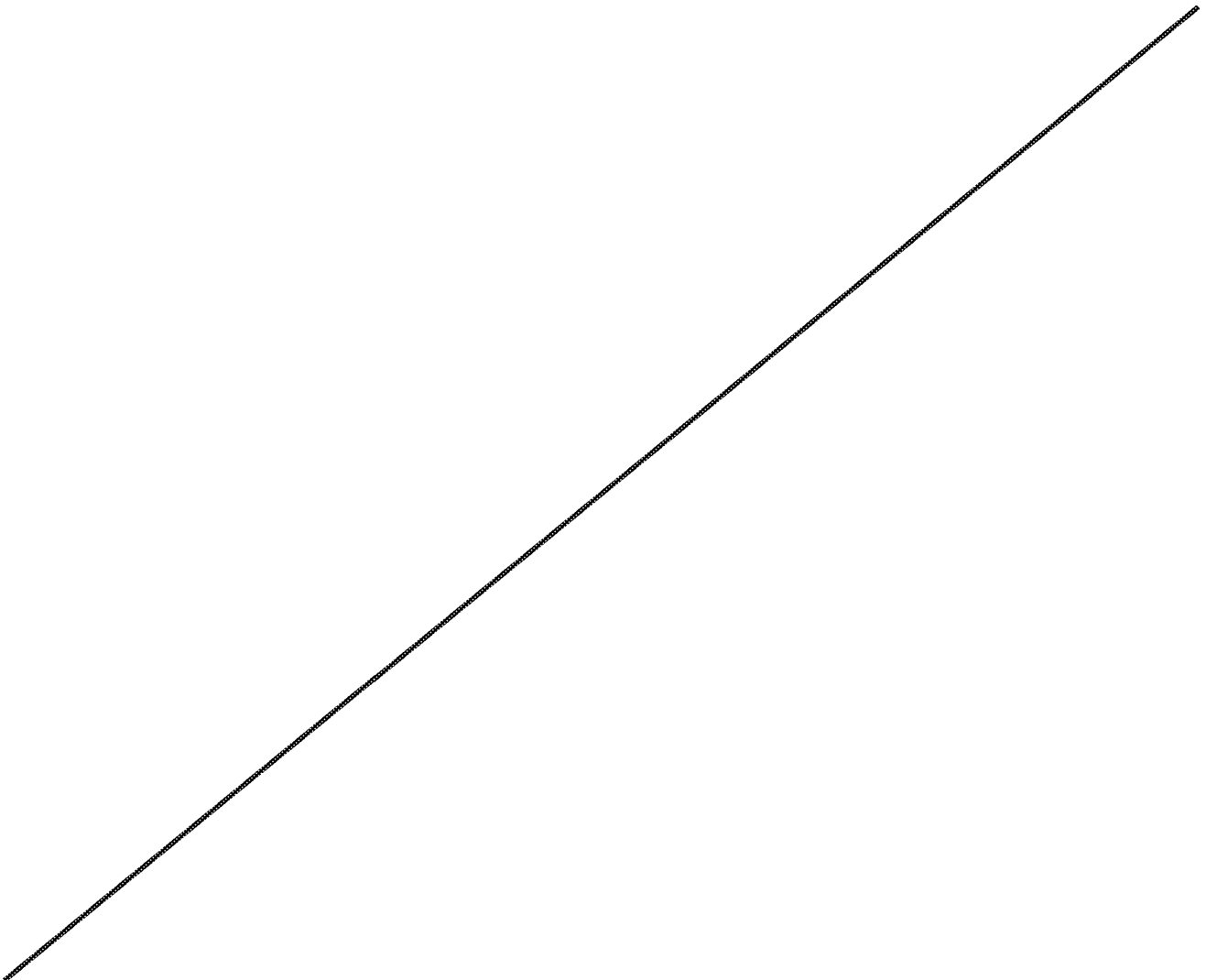
Dans le cas de la production de propylène par métathèse entre l'éthylène et un mélange de butène-2 et de butène-1, un catalyseur d'isomérisation du butène-1 en butène-2 est de préférence utilisé pour maximiser le rendement en propylène. Par exemple, un catalyseur oxyde du type MgO ou K_2O peut être utilisé pour isomériser le butène-1 en butène-2.

Dans le cas de la production de propylène par métathèse entre l'éthylène et une coupe C4, la coupe C4 peut être issue d'une unité de vapocraquage ou d'une unité

de craquage catalytique en lit fluidisé (appelé FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne). De manière préférée, la coupe C4 sera soumise avant le procédé de métathèse à une étape d'élimination de l'isobutène (par exemple par réaction avec un alcool pour former un éther, ou par dimérisation de l'isobutène, ou encore par distillation fractionnée de l'isobutène) et à une étape d'hydroisomérisation (par exemple avec un catalyseur Pd/Al₂O₃).

L'éthylène peut avantageusement être obtenu par déshydratation d'éthanol biosourcé par toute méthode de déshydratation connue de l'Homme du métier afin de permettre la production de propylène biosourcé.

10 Le butène-2 peut avantageusement être obtenu par déshydratation de butanol ou d'isobutanol biosourcé par toute méthode de déshydratation connue de l'Homme du métier afin de permettre la production de propylène biosourcé.



EXEMPLES

Dans les exemples, les précurseurs de type hétéropolyanions utilisé est l'acide silicomolybdique $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-} \cdot 4\text{H}^+ \cdot 28\text{H}_2\text{O}$.

5 Ledit acide peut être soit commercial, dans ce cas les précurseurs peuvent présentés en fonction des lots des fournisseurs des teneurs résiduelles en sodium comprise entre 900 et 1200 ppm.

Soit synthétisé au laboratoire, dans ce cas les précurseurs peuvent être obtenus sans teneurs résiduelles en sodium

10 Les teneurs en molybdène et en silicium sont déterminés par analyse en fluorescence X.

Les teneurs en élément alcalin, notamment les teneurs en sodium et potassium sont déterminées par analyse par absorption atomique.

15 Exemple 1A (non conforme à l'invention) : préparation de 6,7%Mo/Al₂O₃ par imprégnation à sec d'une solution de $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-} \cdot 4\text{H}^+ \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ sur une alumine mésoporeuse contenant 25 ppm de sodium

20 1,40 g de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ sont dissous à 60°C dans 7,3 ml d'eau distillée. A dissolution complète, une alumine mésoporeuse contenant 25 ppm de sodium ($S_{\text{BET}} = 198 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0,47 \text{ ml/g}$) est imprégnée à sec avec cette solution. Le solide obtenu est mûré pendant 24 h à 25°C sous air. Le solide résultant est séché à l'étuve à 120°C pendant 24 h. Le catalyseur obtenu contient 145 ppm de sodium, dont 22,5 sont apportés par la matrice mésoporeuse et 122,5 par le précurseur de type hétéropolyanion. Le catalyseur obtenu contient 6,7% poids de Mo et 0,16% poids de silicium. Avant réaction avec le propylène, il est activé sous azote à 550°C pendant 2 h.

Exemple 1B (non conforme à l'invention) : préparation de 6,7%Mo/Al₂O₃ par imprégnation à sec d'une solution de SiMo₁₂O₄₀⁴⁻.4H⁺.28H₂O sur une alumine mésoporeuse contenant 10 ppm de potassium

1,40 g de H₄SiMo₁₂O₄₀.28H₂O sont dissous à 60°C dans 7,3 ml d'eau distillée. A dissolution complète, une alumine mésoporeuse contenant 10 ppm de potassium (S_{BET} = 198 m²/g, V_p = 0,47 ml/g) est imprégnée à sec avec cette solution. Le solide obtenu est mûri pendant 24 h à 25°C sous air. Le solide résultant est séché à l'étuve à 120°C pendant 24 h. Le catalyseur obtenu contient 9 ppm de potassium apportés par la matrice. Le catalyseur obtenu contient 6,7% poids de Mo et 0,16% poids de silicium. Avant réaction avec le propylène, il est activé sous azote à 550°C pendant 2 h.

Exemple 1C (conforme à l'invention) : préparation de 6,7%Mo/Al₂O₃ par imprégnation à sec d'une solution de SiMo₁₂O₄₀⁴⁻.4H⁺.28H₂O sur une alumine mésoporeuse contenant 230 ppm de sodium

1,40 g de H₄SiMo₁₂O₄₀.28H₂O sont dissous à 60°C dans 7,8 ml d'eau distillée. A dissolution complète, une alumine mésoporeuse contenant 230 ppm de sodium (S_{BET} = 264 m²/g, V_p = 0,70 ml/g) est imprégnée à sec avec cette solution. Le solide obtenu est mûri pendant 24 h à 25°C sous air. Le solide résultant est séché à l'étuve à 120°C pendant 24 h. Le catalyseur obtenu contient 340 ppm de sodium, dont 207 ppm sont apportés par la matrice mésoporeuse et 133 ppm apportés par le précurseur de type hétéropolyanion. Le catalyseur obtenu contient 6,7% poids de Mo et 0,16% poids de silicium. Avant réaction avec le propylène, il est activé sous azote à 550°C pendant 2 h.

Exemple 1D (conforme à l'invention) : préparation de 6,7%Mo/Al₂O₃ par imprégnation à sec d'une solution de SiMo₁₂O₄₀⁴⁻.4H⁺.28H₂O sur une alumine mésoporeuse contenant 185 ppm de sodium

1,40 g de H₄SiMo₁₂O₄₀.28H₂O sont dissous à 60°C dans 9,2 ml d'eau distillée. A dissolution complète, une alumine mésoporeuse contenant 185 ppm de sodium (S_{BET} = 296 m²/g, V_p = 0,70 ml/g) est imprégnée à sec avec cette solution. Le solide obtenu

est mûri pendant 24 h à 25°C sous air. Le solide résultant est séché à l'étuve à 120°C pendant 24 h. Le catalyseur obtenu contient 300 ppm de sodium, dont 166 ppm sont apportés par la matrice mésoporeuse et 134 ppm apportés par le précurseur de type hétéropolyanion. Le catalyseur obtenu contient 6,7% poids de Mo et 0,16% poids de silicium. Avant réaction avec le propylène, il est activé sous azote à 550°C pendant 2 h.

Exemple 1E (conforme à l'invention) : préparation de 6,7%Mo/Al₂O₃ par imprégnation à sec d'une solution de SiMo₁₂O₄₀⁴⁻.4H⁺.28H₂O sur une alumine mésoporeuse contenant 340 ppm de potassium

10 1,40 g de H₄SiMo₁₂O₄₀.28H₂O sont dissous à 60°C dans 7,3 ml d'eau distillée. A dissolution complète, une alumine mésoporeuse contenant 340 ppm de potassium (S_{BET} = 198 m²/g, V_p = 0,47 ml/g) est imprégnée à sec avec cette solution. Le solide obtenu est mûri pendant 24 h à 25°C sous air. Le solide résultant est séché à l'étuve à 120°C pendant 24 h. Le catalyseur obtenu contient 306 ppm de potassium.

15 Le catalyseur obtenu contient 6,7% poids de Mo et 0,16% poids de silicium. Avant réaction avec le propylène, il est activé sous azote à 550°C pendant 2 h.

Exemple 1F (conforme à l'invention) : préparation de 6,7%Mo/Al₂O₃ par imprégnation à sec d'une solution de SiMo₁₂O₄₀⁴⁻.4H⁺.28H₂O sur une alumine mésoporeuse contenant 285 ppm de sodium et 1284 ppm de soufre

20 1,40 g de H₄SiMo₁₂O₄₀.28H₂O sont dissous à 60°C dans 8,9 ml d'eau distillée. A dissolution complète, une alumine mésoporeuse contenant 285 ppm de sodium et 1284 ppm de soufre (S_{BET} = 265 m²/g, V_p = 0,67 ml/g) est imprégnée à sec avec cette solution. Le solide obtenu est mûri pendant 24 h à 25°C sous air. Le solide résultant est séché à l'étuve à 120°C pendant 24 h. Le catalyseur obtenu

25 contient 390 ppm de sodium, dont 256 ppm de Na et 1156 ppm de soufre sont apportés par la matrice mésoporeuse et 134 ppm de Na sont apportés par le précurseur de type hétéropolyanion. Le catalyseur obtenu contient 6,7% poids de Mo et 0,16% poids de silicium. Avant réaction avec le propylène, il est activé sous azote à 550°C pendant 2 h.

Exemple 2 : Métathèse du propylène en éthylène et butène-2

2 g de catalyseur préparé selon les exemple 1A à 1F sont mélangés à hauteur de 50% poids avec du carbure de silicium (SiC) dans un réacteur lit fixe à double enveloppe. Le fluide caloporteur de la double enveloppe est chauffé à 90°C. Le propylène pur est acheminé par une pompe Gilson au réacteur et la pression est fixée à 0,1 MPa. Sont reportées dans le Tableau 1 la productivité maximale atteinte par le catalyseur définie comme la quantité en millimole de propylène consommé par gramme de catalyseur et par heure, la productivité globale du catalyseur après 500 heures de test définie comme la quantité en millimole de propylène consommé par gramme de catalyseur et la désactivation du catalyseur exprimée en millimole de propylène consommé par gramme de catalyseur et par heure après atteinte de la productivité maximale.

Il ressort clairement du tableau ci-dessous que la stabilité des catalyseurs 1C, 1D et 1E conformes à l'invention est supérieure à la stabilité des catalyseurs 1A et 1B non conformes à l'invention.

De plus, les résultats obtenus avec le catalyseur 1F conforme à l'invention montrent clairement que la présence de soufre (1156 ppm) dans la matrice permet d'améliorer l'activité du catalyseur dans un procédé de métathèse selon l'invention.

CATALYSEUR	Teneur en élément alcalin de la matrice mésoporeuse	Teneur en élément alcalin du catalyseur	Productivité maximale (mmol $C_3/g_{cata}/h$)	Désactivation (mmol $C_3/g_{cata}/h$)	Productivité globale (mmol C_3/g_{cat})
1A – non conforme	25 ppm Na	145 ppm Na	30,5	0,037	10 500
1B – non conforme	10 ppm K	9 ppm K	30,5	0,037	10 500
1C – conforme	231 ppm Na	340 ppm Na	31,9	0,017	14 430
1D – conforme	185 ppm Na	300 ppm Na	30,9	0,019	13 490
1E – conforme	340 ppm K	304 ppm K	30,4	0,014	14 400
1F – conforme	285 ppm Na	390 ppm Na	32,3	0,016	14 450

REVENDEICATIONS

1. Procédé de métathèse d'oléfine comprenant une étape de mise en contact d'une charge oléfinique avec un catalyseur comprenant une matrice mésoporeuse comprenant un élément alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium à une teneur massique comprise entre 100 et 1000 ppm par rapport à la masse de matrice, et les éléments molybdène et silicium, lesdits éléments étant incorporés à ladite matrice au moyen d'un précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant un enchaînement de liaisons covalentes Si-O-Mo.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élément alcalin est choisi parmi le sodium, le potassium et le césium, de préférence parmi le sodium et le potassium, et de manière préférée l'élément alcalin est le sodium.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la teneur massique en élément alcalin apporté par la matrice mésoporeuse est comprise entre 120 et 850 ppm, de préférence entre 130 et 750 ppm, de préférence entre 140 et 650 ppm, de préférence entre 150 et 550 ppm et de manière préférée entre 160 et 450 ppm exprimé en pourcentage poids d'élément alcalin par rapport à la masse de matrice mésoporeuse.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la matrice mésoporeuse comprend du soufre à une teneur comprise entre 400 et 4000 ppm de soufre par rapport à la masse de matrice mésoporeuse.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la teneur en soufre est comprise entre 360 et 3600 ppm, de préférence entre 450 et 2700 ppm, de préférence entre 540 et 1800 ppm et de manière préférée entre 630 et 1350 ppm par rapport à la masse de catalyseur.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la matrice mésoporeuse est une matrice à base d'oxyde d'aluminium.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le précurseur de type hétéropolyanion répond à la formule générale (I)



dans laquelle,

- 5 • x est au moins égal à 1, de préférence x est égal à 1 ou 2,
 - m est compris entre 1 et 30,
 - b est compris entre 0 et 20,
 - m+b est supérieur ou égal à 5,
 - y est supérieur ou égal à 20, de préférence y est compris entre 20 et 70,
 - 10 • h est compris entre 0 et 12,
 - q est compris entre 1 et 20, de préférence entre 3 et 12,
 - n est compris entre 0 et 200,
 - x, m, b, y, h, n et q étant des nombres entiers, M étant un élément métallique autre que le silicium et le molybdène. De préférence M est choisi parmi l'aluminium, le zinc, le nickel, le cobalt, le tungstène, le vanadium, le niobium, le tantale, le fer et le cuivre, de préférence M est un élément métallique choisi parmi l'aluminium, le cobalt et le tungstène, de manière plus préférée parmi l'aluminium et le cobalt et de manière encore plus préférée, l'élément métallique M est le cobalt.
 - 15
- 20 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel la teneur massique en élément molybdène apporté par le précurseur de type hétéropolyanion est comprise entre 1,0 et 40,0%, de préférence entre 2,0 et 30,0%, de façon préférée entre 2,0 et 20,0%, exprimé en pourcentage massique de molybdène par rapport à la masse de catalyseur.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8 dans lequel la teneur
massique en élément silicium apporté par le précurseur de type hétéropolyanion
est comprise entre 0,01 et 10,0%, de préférence entre 0,02 et 5,0%, de façon
préférée entre 0,02 et 2,0%, et de manière très préférée entre 0,02 et 1,0%
5 exprimé en pourcentage massique d'élément silicium par rapport à la masse de
catalyseur.
10. Procédé selon l'une quelconques des revendications 7 à 9 dans lequel le
précurseur de type hétéropolyanion est choisi parmi un hétéropolyanion de
Strandberg de formule $\text{Si}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{8-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un hétéropolyanion d'Anderson de
10 formule $\text{SiMo}_6\text{O}_{24}^{8-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un hétéropolyanion de Keggin de formule $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$,
 $n\text{H}_2\text{O}$, un hétéropolyanion de Keggin lacunaire de formule $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un
hétéropolyanion de Keggin lacunaire de formule $\text{SiMo}_9\text{O}_{34}^{10-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un
hétéropolyanion de Dawson de formule $\text{Si}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{8-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un hétéropolyanion
de Preyssler de formule $\text{Si}_5\text{Mo}_{30}\text{O}_{110}^{20-}$, $n\text{H}_2\text{O}$.
- 15 11. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le précurseur de type
hétéropolyanion est choisi parmi un hétéropolyanion de Strandberg de formule
 $\text{Si}_2\text{Mo}_4\text{CoO}_{23}^{12-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un hétéropolyanion d'Anderson de formule $\text{SiMo}_5\text{CoO}_{24}^{12-}$,
 $n\text{H}_2\text{O}$, un hétéropolyanion de Keggin de formule $\text{SiMo}_{11}\text{CoO}_{40}^{8-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un
hétéropolyanion de Keggin lacunaire de formule $\text{SiMo}_{10}\text{CoO}_{39}^{12-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un
20 hétéropolyanion de Keggin lacunaire de formule $\text{SiMo}_8\text{CoO}_{34}^{14-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un
hétéropolyanion de Dawson de formule $\text{Si}_2\text{Mo}_{17}\text{CoO}_{62}^{12-}$, $n\text{H}_2\text{O}$, un
hétéropolyanion de Preyssler de formule $\text{Si}_5\text{Mo}_{29}\text{CoO}_{110}^{24-}$, $n\text{H}_2\text{O}$.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant une étape
préalable de préparation du catalyseur.

13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel l'étape préalable de préparation du catalyseur est réalisé par imprégnation à sec selon le procédé comprenant les étapes suivantes :

5 a1) solubilisation du précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo, dans un solvant tel que le volume de solution correspond au volume poreux total de la matrice mésoporeuse présentant une teneur massique en élément alcalin comprise entre 100 et 1000 ppm.

10 b1) imprégnation de ladite matrice mésoporeuse avec la solution obtenue à l'étape a1), maturation éventuelle du solide ainsi obtenu,

c1) étape optionnelle de séchage, de calcination et/ou de traitement à la vapeur du solide obtenu à l'issue de l'étape b1), à une pression supérieure ou égale à 0,1 MPa ou inférieure ou égale à 0,1 MPa, dans une gamme de température allant de 50°C à 1000°C,

15 d1) étape d'activation thermique du solide obtenu à l'issue de l'étape c1), à une pression supérieure ou égale à 0,1 MPa ou inférieure ou égale à 0,1 MPa, dans une gamme de température allant de 100°C à 1000°C.

14. Procédé selon la revendication 12 dans lequel l'étape préalable de préparation du catalyseur est réalisé par imprégnation en excès selon le procédé comprenant les étapes suivantes :

20 a2) solubilisation du précurseur de type hétéropolyanion comprenant du molybdène et du silicium et présentant au moins un enchaînement de liaisons Si-O-Mo, dans un solvant tel que le volume de solution correspondant à entre 1,5 et 20 fois le volume poreux total de la matrice mésoporeuse, ladite matrice présentant une teneur massique en élément alcalin comprise entre 100 et 1000 ppm,

25 b2) imprégnation de la matrice mésoporeuse, avec la solution obtenue à l'étape a2), filtration et récupération du solide, maturation éventuelle du solide ainsi obtenu,

- c2) étape optionnelle de séchage, de calcination et/ou de traitement à la vapeur du solide obtenu à l'issue de l'étape b2) à une pression supérieure ou égale à 0,1 MPa ou inférieure ou égale à 0,1 MPa, dans une gamme de température allant de 50°C à 1000°C,
- 5 d2) étape d'activation thermique du solide obtenu à l'issue de l'étape c2) à une pression supérieure ou égale à 0,1 MPa ou inférieure ou égale à 0,1 MPa, dans une gamme de température allant de 100°C à 1000°C.
- 10 15. Procédé de métathèse selon l'une des revendications précédentes mis en œuvre à une température comprise entre 0 et 500°C, en présence d'oléfine linéaire répondant à la formule générale $R^1R^2C=CR^3R^4$, où R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, sont l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié de 1 à 20 atomes de carbone, ou des oléfines de structure cyclique, le cycle comportant de 3 à 20 atomes de carbone.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 857649
FR 1856908

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	FR 3 039 546 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 3 février 2017 (2017-02-03) * abrégé * * revendications 1-17 * -----	1-15	C07C6/04 B01J21/06 B01J23/04 B01J23/28 B01J37/02
A	FR 2 826 880 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 10 janvier 2003 (2003-01-10) * revendications 1-10 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		16 mai 2019	Delanghe, Patrick
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1856908 FA 857649**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-05-2019**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3039546	A1	03-02-2017	CN 108137439 A	08-06-2018
			FR 3039546 A1	03-02-2017
			KR 20180033508 A	03-04-2018
			TW 201716360 A	16-05-2017
			US 2019009260 A1	10-01-2019
			WO 2017021235 A1	09-02-2017

FR 2826880	A1	10-01-2003	DE 10228801 A1	10-04-2003
			FR 2826880 A1	10-01-2003
			NL 1020978 C2	25-03-2003
			US 2003023125 A1	30-01-2003
