

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 474 482**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 01609**

(54)

Procédé et catalyseur pour la production de composés alcénylaromatiques.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 07 C 15/46; B 01 J 27/18; C 07 C 5/48.

(22)

Date de dépôt..... 28 janvier 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA*, 29 janvier 1980, n° 06/116 657.

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71)

Déposant : Société dite : EL PASO PRODUCTS COMPANY, résidant aux *EUA*.

(72)

Invention de : Glen F. Crum et Samuel J. Paton.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

Les composés aromatiques à substituant alcényle sont des matières premières importantes pour la production de résines, de matières plastiques, de caoutchoucs, de solvants, de composés chimiques intermédiaires, etc.

5 Les procédés de production de composés aromatiques à substituant alcényle sont souvent caractérisés par de faibles taux de transformation, qui nécessitent le recyclage de grandes quantités de charge non transformée. Beaucoup des procédés connus nécessitent la présence d'un  
10 grand volume de vapeur d'eau ou d'un autre diluant gazeux, ce qui est un inconvénient du point de vue économique. Dans quelques procédés, le rendement de transformation en produit aromatique à substituant alcényle est réduit à cause de la formation d'une proportion relativement grande d'oxydes de  
15 carbone et d'autres sous-produits.

Dans un procédé industriel bien connu, des hydrocarbures alkylaromatiques à radical alkyle en  $C_2$  ou  $C_3$  (par exemple éthylbenzène, éthyltoluène et isopropylbenzène) sont convertis en dérivés de styrène correspondants par passage de  
20 la charge hydrocarbonée alkylaromatique et de vapeur d'eau sur un catalyseur à base de  $Fe_2O_3$ . La transformation par passage est comprise dans la plage de 35 à 40 % et des températures relativement hautes sont nécessaires pour la réaction de déshydrogénation par voie d'oxydation.

25 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 299 155, illustrant d'autres procédés de déshydrogénation par voie d'oxydation, décrit un procédé de production d'alcénylbenzènes qui implique la mise en contact d'un mélange d'un composé benzénique à substituant éthyle (ou  
30 isopropyle) et d'anhydride sulfureux, en phase vapeur, avec un catalyseur à base d'un phosphate métallique tel que le phosphate de calcium.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 409 696 décrit un procédé qui implique la mise en contact d'un  
35 mélange d'un hydrocarbure alkylaromatique à radical alkyle en  $C_2$  à  $C_4$  et de vapeur d'eau à une température de 500 à 650°C avec un catalyseur contenant 20 à 60 % en poids d'un composé de bismuth (par exemple l'oxyde de bismuth) sur un support

formé de phosphate de calcium dont au moins 90 % du volume total des pores se sont formés par des pores ayant un diamètre de 100 à 600 nanomètres.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 733 327  
5 décrit un procédé d'oxydeshydrogénation pour la transformation d'un composé alkylaromatique à radical alkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> en le composé alcénylaromatique à radical alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> correspondant, qui consiste à faire entrer un mélange de la matière première et d'oxygène, à une température de 400 à  
10 650°C, en contact avec un catalyseur à base de phosphate de cérium ou de phosphate de cérium-zirconium.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 957 897 décrit un procédé d'oxydeshydrogénation de composés alkylaromatiques à radical alkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>, procédé qui implique  
15 l'utilisation d'oxygène, d'une température de 450 à 650°C dans la zone de réaction, d'une vitesse spatiale de 55-2500 et d'un catalyseur qui est au moins un composé choisi entre les pyrophosphates de calcium, magnésium et strontium.

Plus récemment, on a attaché de plus en plus  
20 d'importance aux effets virtuellement nuisibles pouvant être exercés sur l'environnement par la fabrication de produits à base de résines synthétiques. Dans le moulage d'objets façonnés de grandes dimensions, par exemple, les composants volatils d'une formulation monomérique polymérisable tendent  
25 parfois à s'évaporer des surfaces de moulage fraîchement revêtues qui sont exposées.

Divers moyens ont été envisagés pour réduire le niveau des vapeurs qui s'échappent d'une usine de production de résine synthétique. Un procédé implique le remplacement de  
30 monomères volatils d'une formulation par des monomères qui ont une plus faible tension de vapeur. Ainsi, il est avantageux de remplacer le styrène par un composé alcénylaromatique tel que le tertio-butylstyrène dans une formulation polymérisable qui contient le styrène volatil comme  
35 comonomère.

On a trouvé, comme autre considération, que le tertio-butylstyrène est avantageux comme comonomère dans la préparation de copolymères ou comme agent de maturation pour

des matières plastiques renforcées à la fibre, parce qu'il améliore l'aptitude au moulage de formulations polymérisables et parce qu'il réduit le retrait au moulage d'articles moulés en matière plastique.

5 Les avantages du tertio-butylstyrène en tant que comonomère dans des formulations de résines ont encouragé la recherche de procédés perfectionnés de synthèse de ce type de composé alcénylaromatique à poids moléculaire élevé.

10 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 932 549 décrit un procédé de production de tertio-butylstyrène, qui consiste à faire réagir du tertio-butylbenzène avec de l'éthylène et de l'oxygène à 50-300°C en présence d'un catalyseur préparé par traitement à la pyridine de palladium métallique d'un sel d'acide gras du palladium.

15 D'autres procédés connus de production de tertio-butylbenzène impliquent l'oxydeshydrogénation du tertio-butyléthylbenzène. Les procédés brevetés du type défini ci-dessus pour l'oxydeshydrogénation de composés alkylaromatiques à radical alkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> sont applicables  
20 d'une manière générale à la transformation du tertio-butyléthylbenzène en tertio-butylstyrène.

Toutefois, la réactivité chimique du tertio-butyléthylbenzène dans des conditions d'oxydeshydrogénation est plus complexe que celle de structures chimiques plus  
25 simples telles que l'éthylbenzène ou l'éthyltoluène. Le substituant tertio-butyle du tertio-butyléthylbenzène est susceptible d'un craquage dans les conditions d'oxydeshydrogénation en donnant du méthane et un substituant isopropényle résiduel sur le noyau benzénique. En  
30 conséquence, l'un des sous-produits ultimes de l'oxydeshydrogénation du tertio-butyléthylbenzène est un dérivé dialcénylbenzénique tel que l'isopropénylstyrène.

Du fait de la présence d'au moins deux groupes alcényle polymérisables, un composé tel que l'isopropényl-  
35 styrène tend à subir une activité de réticulation et à former des sous-produits insolubles pour des cycles à haute température de transformation de la matière première et de séparation du produit dans un procédé d'oxydeshydrogénation. Des

échangeurs de chaleur et des colonnes de distillation peuvent être rendus inopérants par la formation d'un dépôt de résidus polymériques de haut poids moléculaire.

De plus, la présence d'une impureté du type de l'isopropénylstyrène, notamment d'une quantité variable de cette matière, dans du tertio-butylstyrène purifié, peut compliquer ou même interdire l'application du tertio-butylstyrène contaminé formé comme comonomère dans des formulations polymérisables.

En conséquence, l'un des buts de l'invention est de trouver un procédé d'oxydéshydrogénation de composés aromatiques à substituant alkyle en  $C_2$  à  $C_6$  en dérivés aromatiques à substituant alcényle correspondants.

Un autre but de l'invention est de trouver un procédé de transformation du tertio-butyléthylbenzène en tertio-butylstyrène dans des conditions modérées avec un haut degré de transformation de matière première et de sélectivité envers le produit.

Un autre objectif de l'invention est de trouver un procédé pour transformer du tertio-butyléthylbenzène en tertio-butylstyrène avec peu ou pas de formation de sous-produits dialcénylbenzéniques.

L'invention a pour autre but de trouver un catalyseur nouveau qui convienne à des procédés d'oxydéshydrogénation.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description et des exemples qui suivent.

Un ou plusieurs des objectifs de la présente invention sont atteints au moyen d'un procédé qui consiste à faire entrer un courant de charge contenant du tertio-butyléthylbenzène et de l'oxygène, en phase vapeur, en contact avec un catalyseur formé de phosphate d'aluminium-calcium-cérium.

L'invention propose plus particulièrement un procédé de production de tertio-butylstyrène dans des conditions d'oxydéshydrogénation, procédé qui consiste à faire entrer une charge mixte formée de tertio-butyléthyl-

benzène et d'oxygène à une température comprise dans la plage d'environ 350 à 650°C en contact avec le catalyseur au phosphate d'aluminium-calcium-cérium co-précipité, la sélectivité de transformation à l'égard du tertio-butylstyrene étant au moins égale à 80 moles % et la sélectivité à l'égard d'un dialcénylbenzène étant essentiellement égale à 0 mole %.

Une température appréciée pour la réaction d'oxydéshydrogénation est une température qui se situe dans la plage d'environ 400 à 600°C.

La charge mixte formée de tertio-butyléthylbenzène et d'oxygène peut renfermer des quantités d'autres hydrocarbures qui ne perturbent pas la réaction d'oxydéshydrogénation de l'invention, par exemple des composés tels que l'octane, le décène, un naphthène, le benzène, le toluène, la pyridine, le thiophène etc., qui peuvent être présents dans des alkylbenzènes disponibles dans le commerce.

L'oxygène moléculaire entrant dans la composition de la charge mixte est présent de préférence en une quantité d'environ 0,2 à 5 moles par mole de tertio-butyléthylbenzène et notamment dans un rapport molaire de 0,8-2:1. L'oxygène peut être amené sous la forme d'air, d'oxygène pur du commerce ou d'air enrichi en oxygène.

Il est avantageux d'inclure un diluant gazeux dans le courant de charge. Des exemples de diluants convenables sont l'anhydride carbonique, l'azote, les gaz nobles et la vapeur d'eau, individuellement ou en mélange. Le diluant est normalement utilisé en une quantité comprise entre environ 2 et 20 moles par mole de tertio-butyléthylbenzène contenue dans le courant de charge.

La pression utilisée dans le procédé d'oxydéshydrogénation en phase vapeur peut être inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique. Une pression avantageuse pour le procédé en phase vapeur est une pression qui se situe dans la plage d'environ 0,007 à 1,44 MPa.

Des réacteurs convenables pour un procédé en phase vapeur comprennent des réacteurs à lit fixe ou à lit fluide qui renferment la composition de catalyseur à base

d'aluminium-calcium-cérium de l'invention. Le procédé peut être mis en oeuvre en continu ou en discontinu et le catalyseur peut être présent sous diverses formes, par exemple en lit fixe ou en lit fluidisé.

5 La durée de séjour (c'est-à-dire la durée de contact avec le catalyseur) du courant de charge dans le procédé en phase vapeur varie dans une plage d'environ 0,5 à 20 secondes et sa valeur moyenne se situe de préférence dans la plage d'environ 1 à 15 secondes. La durée de séjour  
10 désigne la durée de contact ramenée à 25°C et à la pression atmosphérique. La durée de contact se calcule en divisant le volume du lit de catalyseur (y compris les vides) par le débit en volume par unité de temps du courant de charge dans des conditions normales de température et de pression.

15 Un aspect important du procédé de la présente invention réside dans l'utilisation d'une nouvelle composition de catalyseur au phosphate d'aluminium-calcium-cérium co-précipité. Le catalyseur est doué de propriétés remarquables pour la transformation du tertio-butyléthylbenzène en  
20 tertio-butylstyrène avec un grand rendement de transformation, et avec peu ou pas de formation de sous-produits de type dialcénylbenzénique.

Les rapports atomiques des métaux dans la composition du catalyseur peuvent varier dans la plage  
25 d'environ 5-20:5-20:1 (aluminium:calcium:cérium). Le phosphate est présent dans la composition en une quantité au moins suffisante pour satisfaire les valences des éléments mécaniques du catalyseur.

Le catalyseur peut être préparé par addition à  
30 une solution aqueuse de phosphate d'ammonium d'une solution aqueuse de composés hydrosolubles des métaux respectifs, aluminium, calcium et cérium. Des exemples de composés hydrosolubles ou partiellement hydrosolubles sont les chlorures, les nitrates et les sulfates d'aluminium, de  
35 calcium et de cérium.

Dans une forme appréciée de mise en oeuvre, le pH de la solution de composés d'aluminium, calcium et cérium et de phosphate est ajusté à environ 7 au moyen d'un réactif

alcalin tel que l'hydroxyde d'ammonium. Le co-précipité qui se forme est recueilli, lavé à l'eau et séché.

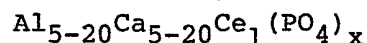
On a trouvé que l'activité du catalyseur était améliorée si la préparation du co-précipité était calcinée dans une atmosphère inerte à une température comprise entre environ 300 et 600°C pendant une période d'environ 1 à 24 heures.

La composition de phosphate d'aluminium-calcium-cérium co-précipité décrite ci-dessus peut être utilisée telle quelle comme catalyseur, ou bien cette composition peut être associée avec un diluant interne ou un substrat de support convenable. Le substrat de support est de préférence incorporé au cours de l'étape de formation du co-précipité dans la préparation du catalyseur.

Le substrat de support doit être relativement réfractaire aux conditions utilisées dans le procédé de l'invention. Des substrats de support convenables comprennent (1) la silice ou le gel de silice, le carbure de silicium, les argiles, et des silicates synthétiques et naturels, qui peuvent ou non être traités avec un acide, tels que l'attapulgite, la kaolinite, la terre de diatomées, la terre de Fuller, le kaolin, l'amiante et le kieselguhr ; (2) des céramiques, la porcelaine, la brique réfractaire pilée et la bauxite ; (3) des oxydes inorganiques réfractaires tels que l'alumine, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde de chrome, l'oxyde de béryllium, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de césium, l'oxyde d'hafnium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de molybdène, l'oxyde de bismuth, l'oxyde de tungstène, l'oxyde d'uranium, la magnésie, l'oxyde de bore, l'oxyde de thorium, les mélanges silice-alumine, silice-magnésie, oxyde de chrome-alumine, alumine-oxyde de bore et silice-zircone ; (4) des alumino-silicates zéolitiques cristallins tels que la mordénite et/ou la faujasite naturelles ou préparées par voie de synthèse, sous la forme hydrogène ou sous une forme qui a été traitée avec des cations multivalents ; et (5) des spinelles tels que  $MgAl_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $MnAl_2O_4$ ,  $CaAl_2O_4$  et des composés similaires qui répondent à la formule  $MO.Al_2O_4$  dans laquelle M est un métal ayant la valence 2.

Tel qu'on l'utilise dans le procédé de la présente invention, le catalyseur se présente sous la forme de granules, de pastilles, de corps extrudés, de poudres, de comprimés, de fibres ou sous une autre forme physique convenable de ce genre.

Le catalyseur de la présente invention a avantageusement une composition qui correspond à la formule :



dans laquelle  $x$  est un nombre entier suffisant pour satisfaire les valences des composants métalliques.

La composition appréciée du catalyseur de la présente invention convient à l'oxydeshydrogénation de composés hydrocarbonés tels que des alcènes en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_{10}$ , des cycloalcènes en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{10}$  et des composés alkylaromatiques à radical alkyle en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_6$ , et elle offre un avantage particulier pour l'oxydeshydrogénation du tertio-butyléthylbenzène et de l'éthyltoluène dans des conditions douces d'oxydation.

La présence d'un métal tel que le cérium comme composant d'une composition de catalyseur au phosphate d'aluminium-calcium-cérium de l'invention semble améliorer la réactivité du catalyseur, et la présence d'un métal tel que l'aluminium confère la résistance à l'usure par frottement et prolonge la vie utile du catalyseur dans des conditions d'oxydeshydrogénation d'hydrocarbures.

D'autres détails de la présente invention ressortent des exemples qui suivent. Les corps réactionnels et autres ingrédients particuliers ne sont que des exemples et diverses modifications peuvent être apportées à la lumière des indications données ci-dessus, sans sortir du cadre de l'invention.

EXEMPLE 1

## A.

On prépare une solution en dissolvant 25 g de nitrate d'aluminium ( $0,07\text{ M}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), 16 g de nitrate de calcium ( $0,07\text{ M}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et 3 g de nitrate de cérium(III) ( $0,007\text{ M}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 150 ml d'eau. On mélange la solution avec 150 ml d'une solution aqueuse de monohydrogénophosphate d'ammonium ( $0,3\text{ M}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) ayant un pH de 7,6. On ajuste le pH de la solution formulée résultante à 7 au moyen d'hydroxyde d'ammonium.

On chauffe la solution au point d'ébullition, on la maintient à cette température pendant une période d'environ 1 heure, puis on la laisse refroidir à la température ambiante. La matière solide qui a précipité est séparée par filtration. Le précipité recueilli est lavé à l'eau puis séché dans une étuve à vide à  $120^\circ\text{C}$ . La matière solide séchée est calcinée à  $550^\circ\text{C}$  sous une atmosphère d'azote pendant une période de 5 heures.

## B.

Une portion de la matière solide calcinée est broyée et tamisée en particules de 0,84 à 1,68 mm. On charge  $1\text{ cm}^3$  du catalyseur dans un réacteur chauffé à l'électricité et on porte la température du réacteur à environ  $450^\circ\text{C}$ .

On introduit dans le réacteur de l'air à un débit de 10 ml/min et un courant de tertio-butyléthylbenzène (rapport méta:para de 3:97) de 1 ml/h. L'effluent sortant du réacteur est refroidi, et les composants liquides résultants sont recueillis et analysés au moyen d'un chromatographe à gaz et d'un spectromètre de masse.

Le pourcentage molaire de transformation du tertio-butyléthylbenzène est égal à 45 % et le pourcentage molaire de sélectivité à l'égard du tertio-butylstyrène est de 86,4 %. La sélectivité relative envers les dialcénylbenzènes a un rendement inférieur à environ 0,03 mole %.

Si l'on utilise un catalyseur au phosphate d'aluminium-calcium-cérium qui contient Ce(IV) au lieu de Ce(III), le rendement en sous-produits dialcénylbenzéniques tend à croître.

EXEMPLE 2

On prépare un catalyseur au phosphate d'aluminium-calcium-cérium en suivant le mode opératoire de l'exemple 1 et en augmentant d'un facteur 8 les proportions relatives des composants chimiques.

La proportion atomique des métaux Al:Ca:Ce dans la composition du catalyseur est égale à 9,8:9,6:1.

Une portion de 100 cm<sup>3</sup> du catalyseur en poudre (particules de 0,84 à 1,68 mm) est chargée dans un réacteur consistant en un tube d'acier inoxydable de 1,27 cm de diamètre sur 60,96 cm de longueur. Le réacteur et une partie de la conduite de la charge sont immergés dans un bain de sel fondu.

Des quantités de tertio-butyléthylbenzène qui varient entre environ 30 et 120 ml/h sont chargées dans le réacteur en même temps que le courant de gaz formé d'environ 400-800 ml/min d'air et d'environ 500-1000 ml/min d'azote. L'analyse des produits liquides et l'analyse de l'effluent gazeux du condenseur sont utilisées pour calculer le taux de transformation et la sélectivité. Les conditions réactionnelles et les résultats calculés à partir de trois essais sont récapitulés sur le tableau suivant.

TABLEAUDéshydrogénation par voie d'oxydation du tertio-butyléthyl-  
benzène

|    |                                            | 1     | 2     | 3     |
|----|--------------------------------------------|-------|-------|-------|
|    |                                            | <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| 5  | Débit de la charge hydrocarbonée, g/h      | 31    | 56    | 83    |
|    | Moles de O <sub>2</sub> /moles de t-BEB    | 1,09  | 0,61  | 0,41  |
| 10 | Fraction molaire de t-BEB dans la charge   | 0,052 | 0,090 | 0,127 |
|    | Température à l'entrée du réacteur, °C     | 494   | 465   | 464   |
|    | Température maximale                       | 560   | 515   | 505   |
| 15 | Vitesse spatiale horaire du liquide, g/g/h | 1,15  | 2,07  | 3,06  |
|    | Transformation, %                          | 49,7  | 39,8  | 32,4  |
|    | Teneur en tertio-butylstyrene, %           | 42,6  | 35,2  | 28,8  |
|    | Dialcénylbenzènes                          | 0     | 0     | 0     |
| 20 | <u>Sélectivité, moles %</u>                |       |       |       |
|    | CO                                         | 3,5   | 2,7   | 1,8   |
|    | CO <sub>2</sub>                            | 9,2   | 6,8   | 5,4   |
|    | Sous-produits légers                       | 4,8   | 2,7   | 3,2   |
|    | Tertio-butylstyrene                        | 80,6  | 86,5  | 88,6  |
| 25 | Sous-produits lourds                       | 1,9   | 1,3   | 1,0   |
|    | Dialcénylbenzènes                          | 0     | 0     | 0     |

### REVENDECATIONS

1. Procédé de production de tertio-butylstyrène, caractérisé en ce qu'il consiste à faire entrer un courant de charge contenant du tertio-butyléthylbenzène et de l'oxygène, en phase vapeur, en contact avec un catalyseur contenant un phosphate d'aluminium-calcium-cérium.

2. Procédé de production de tertio-butylstyrène dans des conditions d'oxydeshydrogénation, caractérisé en ce qu'il consiste à faire entrer une charge mixte formée de tertio-butyléthylbenzène et d'oxygène, à une température comprise dans la plage d'environ 350 à 650°C, en contact avec un catalyseur au phosphate d'aluminium-calcium-cérium copécipité, la sélectivité à l'égard du tertio-butylstyrène étant au moins égale à 80 moles % et la sélectivité à l'égard des dialcénylbenzènes étant essentiellement égale à 0 mole %.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la charge mixte contient environ 0,2 à 5 moles d'oxygène moléculaire par mole de tertio-butyléthylbenzène.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la charge mixte contient un diluant inerte gazeux.

5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la charge mixte contient de l'azote et/ou de l'anhydride carbonique et/ou de la vapeur d'eau comme diluant inerte gazeux.

6. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la durée de contact entre le courant de charge et le catalyseur se situe dans une plage d'environ 0,5 à 20 secondes.

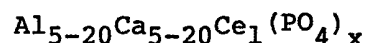
7. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les éléments métalliques aluminium, calcium et cérium sont respectivement présents dans le catalyseur dans la proportion atomique d'environ 5-20:5-20:1 et le phosphate est présent en une quantité suffisante pour satisfaire les valences des éléments métalliques du catalyseur.

8. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur en phosphate d'aluminium-calcium-cérium est fixé sur un substrat de support.

9. Procédé de production de vinyltoluène, caractérisé en ce qu'il consiste à faire entrer un courant de charge renfermant de l'éthyltoluène et de l'oxygène, en phase vapeur, en contact avec un catalyseur comprenant un phosphate d'aluminium-calcium-cérium.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que la sélectivité de transformation à l'égard du vinyltoluène est au moins égale à 80 moles %.

11. Catalyseur co-précipité destiné à des réactions d'oxydéshydrogénation, caractérisé en ce que sa composition correspond à la formule :



15 dans laquelle  $x$  est un nombre suffisant pour satisfaire les valences des éléments métalliques du catalyseur.

12. Catalyseur co-précipité suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le cérium métallique est principalement à l'état de valence plus trois.

20 13. Catalyseur co-précipité suivant la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est en association avec un substrat de support.