

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 18689

(54) Procédé de préparation d'un catalyseur au phosphate de calcium.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 27/14 // C 07 C 11/18.

(22) Date de dépôt..... 19 juillet 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

(71) Déposant : BITEPAZH J. A., OSMOLOVSKY G. M. et PYSHKINA N. I., résidant en URSS.

(72) Invention de : Julia Alexandrovna Bitepazh, Gleb Mikhailovich Osmolovsky et Nina Ivanovna Pyshkina.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention se rapporte à la fabrication de catalyseurs trouvant une application, par exemple, en cas d'obtention d'isoprène à partir d'isobutylène et de formaldéhyde et plus particulièrement, à un procédé de préparation d'un catalyseur au phosphate de calcium en vue de la décomposition de dioxanes-1,3, notamment, du 4,4-diméthyl-1,3-dioxane (que l'on va appeler ultérieurement DMD) en isoprène, ainsi que dans les réactions de déshydratation d'alcools.

On connaît un procédé de préparation de catalyseurs au phosphate de calcium par interaction de sels de calcium solubles avec des sels de l'acide phosphorique, suivie de la séparation du résidu, de son formage et séchage (certificat d'auteur de l'URSS N 183737). Les catalyseurs préparés de cette manière présentent une faible activité, ce qui conduit à des températures d'exploitation élevées, lors de la décomposition du DMD en isoprène.

L'activité des catalyseurs au phosphate de calcium dépend de leur acidité, qui est conditionnée par la quantité et la force des centres actifs. L'activité des catalyseurs au phosphate de calcium peut être caractérisée par le degré de conversion du DMD. Le degré de conversion du DMD est défini par le rapport de la quantité de DMD converti à la quantité de DMD introduit, exprimé en pourcentage :

$$\text{Degré de conversion du DMD} = \frac{\text{quantité de DMD converti}}{\text{quantité de DMD introduit}} \times 100\%$$

Par température d'exploitation, on entend la température du processus d'obtention d'isoprène par décomposition du DMD, processus dans lequel on utilise ledit catalyseur. La température d'exploitation est déterminée par l'activité du catalyseur. Plus l'activité du catalyseur est grande, plus la température d'exploitation est basse.

Par ailleurs, ces catalyseurs ne présentent pas une sélectivité (75 % mole) et un rendement (0,25 t d'isoprène à par-tir de 1 m³ de catalyseur par heure) suffisamment élevés.

Par sélectivité, on entend le rendement en isoprène ex-

primé en pourcentage molaire, rapporté au DMD converti.

La sélectivité est définie par le rapport de la quantité d'isoprène formé, exprimée en moles, à la quantité de DMD converti, exprimée en moles.

$$5 \quad \text{Sélectivité} = \frac{\text{Quantité d'isoprène formé en moles}}{\text{Quantité de DMD converti en moles}} \times 100 \%$$

La sélectivité dépend de la composition et de la structure du catalyseur, ainsi que de la température d'exploitation.

Par rendement on entend la quantité d'isoprène en tonnes, obtenue à partir de 1 m^3 de catalyseur par heure. Le rendement d'un catalyseur dépend de l'activité, de la sélectivité et de la vitesse volumique.

Ces catalyseurs ont une courte durée de vie (~ 600 heures). La durée de vie est la durée de service du catalyseur durant la décomposition du DMD, exprimée en heures sans tenir compte de la durée de régénération.

On connaît des procédés d'obtention de catalyseurs au phosphate de calcium par imprégnation de différents porteurs avec de l'acide phosphorique, suivie de leur calcination à des températures élevées (brevet français N° 1429600, brevet japonais N° 66 - 13450). Les catalyseurs de ce type ont, eux aussi, une faible sélectivité (75 % mole) et, de plus, souffrent d'un dépôt de coke important (5 % mole).

Par dépôt de coke, on entend le rendement en coke s'é- tant déposé sur le catalyseur durant la décomposition du DMD, exprimé en pourcentage molaire, rapporté au DMD converti. Le dépôt de coke est défini par le rapport de la quantité de coke formé, exprimée en moles, à la quantité de DMD converti, exprimée en moles :

$$30 \quad \text{Dépôt de coques} = \frac{\text{Quantité de coke formé en moles}}{\text{Quantité de DMD converti, en moles}} \times 100 \%$$

Le dépôt de coke dépend de l'activité du catalyseur, de la température d'exploitation, de la porosité de la structure du catalyseur, de la durée de vie du catalyseur, ainsi que d'une série d'autres facteurs.

Actuellement, on connaît un procédé d'obtention de catalyseurs au phosphate de calcium par interaction du chlorure de calcium avec du phosphate de sodium dans un milieu aqueux ammoniacé, le rapport moléculaire entre le chlorure de calcium et le phosphate de sodium étant respectivement de 1,5 : 1, suivie d'une séparation à partir du mélange réactif du résidu formé, de son formage et de son séchage ultérieur pour en obtenir un catalyseur (brevet américain N 3872216).

La séparation du résidu à partir du mélange réactif lors de la mise en oeuvre dudit procédé est effectuée en présence d'ammoniac excédentaire en quantité de 20 à 50 % de la quantité stoechiométriquement nécessaire à la formation de phosphate, à une température ne dépassant pas 25 °C.

Les catalyseurs préparés par ce procédé présentent une faible sélectivité (78 à 82 % moles), une assez faible activité, ce qui implique une faible vitesse volumique d'introduction du DMD ($\sim 0,7 \text{ heure}^{-1}$), et une température d'exploitation élevée ($\sim 375 \text{ °C}$).

Outre cela, les catalyseurs préparés par le procédé décrit ci-dessus sont caractérisés par un dépôt de coke élevé, ce qui altère leur caractéristique de régénération.

De plus, ils possèdent une courte durée de vie par suite d'une température d'exploitation élevée.

L'objet de la présente invention est, en modifiant la technique de préparation d'un catalyseur, d'atteindre un accroissement de l'activité, une baisse de la température d'exploitation, une augmentation du rendement, de la durée de vie et de la sélectivité, et une réduction du dépôt de coke durant la décomposition du DMD.

A cet effet, on a mis au point un procédé de préparation d'un catalyseur au phosphate de calcium par interaction de sels de calcium avec des sels d'acide phosphorique dans un milieu aqueux ammoniacé, suivie d'une séparation à partir du mélange réactif du résidu formé, de son formage et séchage ultérieur pour obtenir un catalyseur, suivant lequel, selon l'invention, on effectue l'interaction des composés de base avec un rapport

moléculaire entre les sels de calcium et les sels d'acide phosphorique égal respectivement à 1,5 - 5,0 : 1, et l'on traite le mélange réactif, avant la séparation du résidu, par une solution d'acide phosphorique jusqu'à obtenir un pH de 5 à 7.

5 Il est avantageux de réaliser le processus d'interaction des composés de base avec un rapport moléculaire entre les sels de calcium et les sels d'acide phosphorique égal respectivement à 2,5 : 1.

La mise en oeuvre du procédé avec un tel rapport des
10 composés de base permet d'obtenir un catalyseur à haute sélectivité.

Il est également recommandé de traiter le mélange réactif, avant la séparation du résidu, avec une solution d'acide phosphorique jusqu'à une valeur du pH de 5,5 à 6,0.

15 La mise en oeuvre du procédé dans de telles conditions de préparation d'un catalyseur au phosphate de calcium permet d'obtenir un catalyseur à grande activité. Dans ce cas, la valeur de la conversion du DMD se trouve au niveau de 96,0 à 97,0% ce qui est de 20 à 25 % supérieur au niveau réalisable selon le
20 procédé connu.

Le procédé de préparation d'un catalyseur au phosphate de calcium est réalisé de la manière suivante.

Pour préparer un catalyseur au phosphate de calcium, on prend des solutions aqueuses de sels de calcium, par exemple, à
25 concentration de $\sim 0,9$ mole/l, et de sels d'acide phosphorique à concentration, par exemple, de $\sim 0,4$ mole/l. Juste avant la réaction d'interaction des sels de calcium avec les sels d'acide phosphorique, on ajoute à la solution de sel d'acide phosphorique une solution d'ammoniac pour la régulation du pH.

30 La solution d'ammoniac est prise à raison de 1,7 à 3,7 moles d'ammoniac par mole de sel d'acide phosphorique.

Les solutions préparées de sels de calcium, de sels d'acide phosphorique et d'ammoniac sont déversées simultanément dans une capacité commune avec agitation continue de la suspension
35 formée, le rapport moléculaire entre les sels de calcium et les sels d'acide phosphorique étant respectivement de 1,5 - 5,0:1,

de préférence, de 2,5 : 1.

Les limites citées du rapport entre les sels de calcium et les sels d'acide phosphorique assurent l'obtention d'un catalyseur de structure et de composition voulues, le pH du mélange réactif formé étant de 8,4 à 9,4.

Le mélange réactif, obtenu durant ladite interaction, est traité par une solution d'acide phosphorique jusqu'à un pH de 5 à 7, de préférence jusqu'à un pH de 5,5 à 6,0. Le résidu formé est séparé du mélange réactif par filtration ou centrifugation, puis lavé à l'eau distillée pour en éliminer les anions du sel de calcium, formé et séché à une température de 110 ° à 140 °C.

Le catalyseur obtenu présente les propriétés suivantes: la sélectivité de l'isoprène atteint 84,6 à 86,3 moles %, ce qui dépasse de 4 à 7 moles % la sélectivité atteinte dans le procédé connu; le dépôt de coke durant la décomposition du DMD est de deux fois inférieur à celui observé dans le procédé connu.

Le catalyseur obtenu par le présent procédé assure, à la température d'exploitation de 320°C et à la vitesse volumique de 1,0 heure⁻¹, une conversion du DMD allant de 96,0 à 97,0 %, ce qui dépasse de 20 à 25 % celle du procédé connu. Le rendement du catalyseur se situe au niveau de 0,8 t d'isoprène à partir de 1 m³ de catalyseur par heure. La durée de vie du catalyseur atteint, grâce à l'abaissement de la température d'exploitation, jusqu'à ~ 1 500 heures.

On donne ci-après des exemples types illustrant certains aspects de la présente invention, ainsi que ses particularités et ses avantages, et la mettant clairement en évidence.

30 EXEMPLE 1

On prend 1,78 l de solution aqueuse de chlorure de calcium (la teneur en chlorure de calcium est de 101,892 g dans 1 l) et 1,608 l de solution aqueuse de phosphate diammonique (la teneur en phosphate diammonique est de 51,02 g dans 1 l), à laquelle on ajoute une solution d'ammoniac à concentration de 152,15 g/l, à raison de 2,33 moles d'ammoniac pour un mole de

phosphate diammonique. On verse peu à peu les solutions mentionnées dans un récipient pourvu d'un agitateur. Le rapport moléculaire entre le chlorure de calcium et le phosphate diammonique est de 2,5 : 1. L'écoulement des solutions se déroule pendant deux heures avec agitation continue du mélange réactif se formant, qui se présente sous forme de suspension. Le processus d'interaction du chlorure de calcium avec le phosphate diammonique en milieu aqueux ammoniacal se déroule avec un rapport moléculaire des composés cités égal à 2,5 : 1. Le pH du mélange réactif est égal à $9,0 \pm 0,05$. On ajoute à la suspension 150 ml d'acide phosphorique à concentration de 281,26 g/l en vue de diminuer la valeur du pH jusqu'à 5,75. Après cela, on sépare le résidu obtenu du mélange réactif par filtration, puis on élimine les ions chlore à l'eau distillée, on le moule en granules sous pression et on fait sécher à la température de 120 °C.

Le catalyseur obtenu est essayé dans une réaction de décomposition du DMD en atmosphère de vapeur d'eau, suivie d'une régénération consistant en la calcination du coke déposé toutes les deux heures de travail du catalyseur. 24 cm³ de catalyseur obtenu sont chargés dans un réacteur se présentant sous forme d'un tube en quartz de 20 à 26 mm de diamètre. Le réacteur est placé dans un four électrique. Le processus de décomposition du DMD se déroule à la température moyenne d'exploitation de 320°C et sous la pression atmosphérique pendant deux heures. Le DMD est introduit en quantité de 24 cm³ par heure et l'eau, en quantité de 48 cm³ par heure, ce qui correspond à une vitesse volumique d'introduction du DMD de 1,0 heure⁻¹ et à une dilution du DMD par la vapeur d'eau dans la proportion de 1 : 2.

Le cycle de décomposition du DMD étant terminé, on effectue un cycle de régénération à la température de 425 °C, en amenant 48 cm³ d'eau et 16 800 cm³ d'air.

Le catalysat est analysé par la méthode de chromatographie gaz-liquide. La quantité de coke déposé est déterminée par la technique connue. Les résultats des essais sont présentés au tableau 1 ci-joint.

EXEMPLE 2

Le catalyseur est préparé de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1. Le processus de l'interaction des sels est effectué avec un rapport moléculaire du chlorure de calcium et du phosphate diammonique égal à 1,5 : 1, le pH du mélange réactif après addition d'acide phosphorique étant de 5,75.

L'essai du catalyseur obtenu est fait de la même manière que dans l'exemple 1.

Les résultats des essais sont mentionnés au tableau 1 ci-joint.

10 EXEMPLE 3

Le catalyseur est préparé de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1. Le processus d'interaction des sels de chlorure de calcium et de phosphate diammonique s'effectue avec un rapport moléculaire de 5,0 : 1, le pH du mélange réactif après addition d'acide phosphorique étant de 5,75.

L'essai du catalyseur obtenu se fait de la même manière que dans l'exemple 1.

Les résultats des essais sont cités au tableau 1 ci-joint.

20 EXEMPLE 4

Le catalyseur est préparé de façon identique à celle décrite dans l'exemple 1 avec un rapport moléculaire du chlorure de calcium et du phosphate diammonique égal à 2,5 : 1. Le mélange réactif obtenu est traité à l'acide phosphorique en vue de diminuer la valeur du pH jusqu'à 7,0.

L'essai du catalyseur obtenu s'effectue de la même manière que dans l'exemple 1. Les résultats des essais sont cités au tableau 1 ci-joint.

EXEMPLE 5

30 Le catalyseur est préparé de façon identique à celle décrite dans l'exemple 1, le rapport moléculaire entre le chlorure de calcium et le phosphate diammonique étant de 2,5 : 1. Le mélange réactif obtenu est traité à l'acide phosphorique afin de réduire la valeur du pH jusqu'à 5,0.

35 L'essai du catalyseur obtenu est effectué de la même façon que dans l'exemple 1.

Les résultats des essais sont cités au tableau 1 ci-joint.

EXEMPLE 6

Le catalyseur est préparé de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1. Pour obtenir le mélange réactif, on utilise, au lieu de la solution de chlorure de calcium, 1,78 l de solution contenant 151 g de nitrate de calcium dans 1 l.

Le processus d'interaction des sels est réalisé avec un rapport moléculaire entre le nitrate de calcium et le phosphate diammonique égal à 2,5 : 1. Le pH du mélange réactif après addition d'acide phosphorique est égal à 5,75.

L'essai du catalyseur est effectué de la même façon que dans l'exemple 1.

Les résultats des essais sont cités au tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 7

Le catalyseur est préparé de la même manière que celui décrit dans l'exemple 1. Pour obtenir le mélange réactif, on utilise à la place de la solution de chlorure de calcium, 1,85 l de solution contenant 139,04 g d'acétate de calcium dans 1 l.

Le processus d'interaction des sels se fait avec un rapport moléculaire entre l'acétate de calcium et le phosphate diammonique égal à 2,5 : 1 ; le pH du mélange réactif après addition d'acide phosphorique est de 5,75.

L'essai du catalyseur est exécuté de la même façon que dans l'exemple 1.

Les résultats des essais sont rapportés au tableau 1 ci-joint.

EXEMPLE 8

Le catalyseur est préparé de manière identique à celle décrite dans l'exemple 1. Pour obtenir le mélange réactif, on utilise à la place de la solution de phosphate diammonique, 1,59 l de solution contenant 55,38 g de phosphate disodique dans 1 l.

Le processus d'interaction des sels est effectué avec un rapport moléculaire du chlorure de calcium et du phosphate

disodique égal à 2,5 : 1 ; le pH du mélange réactif après addition d'acide phosphorique est égal à 5,75.

L'essai du catalyseur est exécuté de la même manière que dans l'exemple 1.

5 Les résultats des essais sont représentés dans le tableau 1 ci-joint.

EXEMPLE 9

Le catalyseur est préparé de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1. Pour obtenir le mélange réactif, on utilise à la place de la solution de phosphate diammonique, 1,59 l
10 de solution contenant 67,86 g de phosphate dipotassique dans 1 l.

Le processus d'interaction des sels est effectué avec un rapport moléculaire entre le chlorure de calcium et le phosphate dipotassique égal à 2,5 : 1; le pH du mélange réactif après addition d'acide phosphorique est égal à 5,75.
15

L'essai du catalyseur est exécuté de la même manière que dans l'exemple 1.

Les résultats des essais sont représentés dans le tableau 1 ci-joint.

20 EXEMPLE 10

Le catalyseur est préparé de manière identique à celle décrite dans l'exemple 1. Le processus d'interaction des sels est effectué avec un rapport moléculaire entre le nitrate de calcium et le phosphate diammonique égal à 1,5 : 1: le pH du
25 mélange réactif après addition d'acide phosphorique est égal à 5,75.

L'essai du catalyseur est exécuté de la même manière que dans l'exemple 1.

Les résultats des essais sont représentés dans le tableau 1 ci-joint.
30

EXEMPLE 11

Le catalyseur est préparé de manière identique à celle décrite dans l'exemple 1. Le processus d'interaction des sels s'effectue avec un rapport moléculaire entre le nitrate de calcium et le phosphate diammonique égal à 5,0 : 1, le pH du mélange réactif après addition d'acide phosphorique étant de 5,75.
35

L'essai du catalyseur est exécuté de la même façon que dans l'exemple 1.

Les résultats des essais sont représentés dans le tableau 1 ci-joint.

RESULTATS DES ESSAIS DU CATALYSEUR DURANT LA DECOMPOSITION DU DMD

Température d'exploitation : 320 °C

Vitesse volumique d'introduction du DMD : 1,0 heure⁻¹

Dilution du DMD : H₂O 1 : 2

Caractéristique

Catalyseurs d'après les exemples :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Conversion du DMD, %	93,3	96,1	96,6	91,2	96,9	96,5	96,1	95,9	96,0	96,3	91,5
Sélectivité, % mole	86,3	85,4	85,1	84,6	85,8	85,4	85,3	85,6	85,7	85,2	84,3
Dépôt de coke; % mole	2,01	2,47	2,59	2,28	2,67	2,60	2,43	2,22	2,10	2,59	2,19

Conversion du DMD, % 93,3 96,1 96,6 91,2 96,9 96,5 96,1 95,9 96,0 96,3 91,5

Sélectivité, % mole 86,3 85,4 85,1 84,6 85,8 85,4 85,3 85,6 85,7 85,2 84,3

Dépôt de coke; % mole 2,01 2,47 2,59 2,28 2,67 2,60 2,43 2,22 2,10 2,59 2,19

Dans la description des exemples ci-dessus de réalisation de la présente invention, on a employé, pour plus de compréhension, une terminologie spécifique. Toutefois, il est à noter que la présente invention n'est en aucune façon limitée
5 par la terminologie adoptée et que chacun de ces termes couvre tous les équivalents techniques remplissant la même fonction et utilisés pour résoudre les mêmes problèmes.

Bien que la présente invention ait été décrite en se référant aux exemples types préférés de réalisation, il doit
10 être évident à l'homme de métier que des modifications peuvent être apportées à l'exécution des opérations du procédé de préparation d'un catalyseur au phosphate de calcium sans pour cela s'écarter de la portée et de l'esprit de l'invention déterminés par les revendications ci-après.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de préparation d'un catalyseur au phosphate de calcium par interaction des sels de calcium avec des sels d'acide phosphorique en milieu aqueux et ammoniacal, suivie d'une
5 ne séparation à partir du mélange réactif du résidu formé, de son formage et séchage ultérieur pour obtenir un catalyseur, caractérisé en ce que l'interaction des composés de base se déroule avec un rapport moléculaire entre les sels de calcium et les sels d'acide phosphorique égal à 1,5 - 5,0 : 1 respective-
10 ment, et qu'avant la séparation du résidu, le mélange réactif est traité par une solution d'acide phosphorique jusqu'à une valeur du pH de 5 à 7.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue ledit processus d'interaction des composés de ba-
15 se avec un rapport moléculaire des sels de calcium et des sels d'acide phosphorique égal respectivement à 2,5 : 1.

3 - Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on traite le mélange réactif, avant la séparation du résidu, par une solution d'acide phosphorique jusqu'à une valeur
20 du pH de 5,5 à 6,0.