

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
9 décembre 2004 (09.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/105938 A2**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **B01J 23/00**, 27/057, C07C 57/05
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/001290
- (22) Date de dépôt international : 25 mai 2004 (25.05.2004)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 03/06414 27 mai 2003 (27.05.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-FINA [FR/FR]; 4/8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUBOIS, Jean-Luc [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Millery (FR). BACA, Manuel [FR/FR]; 1, rue du Tonkin, F-69100 Villeurbanne (FR). MILLET, Jean-Marc [FR/FR]; 76, boulevard des Belges, F-69006 Lyon (FR).
- (74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet Hirsch-Pochart et Associés, 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**(54) Title:** OXIDATION OF PROPANE TO GIVE ACRYLIC ACID USING CATALYSTS IN A MIXTURE OF CRYSTALLINE PHASES

**(54) Titre :** OXYDATION DU PROPANE EN ACIDE ACRYLIQUE PAR UTILISATION DE CATALYSEURS EN MELANGE DE PHASES CRISTALLINES

**(57) Abstract:** The invention relates to a method for the production of acrylic acid from propane, in which a gas mixture comprising propane, water vapour and, optionally, an inert gas and/or molecular oxygen is passed over a catalyst, comprising a crystalline catalyst phase of formula (I) or (I')  $Te_aMo_lV_bNb_cO_x$  (I)  $Sb_aMo_lV_bO_y$  (I'), associated with a crystalline catalyst phase for activating the propane.

**(57) Abrégé :** Procédé de préparation de l'acide acrylique à partir de propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi qu'éventuellement un gaz inerte et/ou de l'oxygène moléculaire, sur un catalyseur constitué d'une phase cristalline de catalyseur de formule (I) ou (I')  $Te_aMo_lV_bNb_cO_x$  (I)  $Sb_a'Mo_lV_bO_y$  (I') associée à une phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane.

**WO 2004/105938 A2**

## OXYDATION DU PROPANE EN ACIDE ACRYLIQUE PAR UTILISATION DE CATALYSEURS EN MELANGE DE PHASES CRISTALLINES

La présente invention concerne l'oxydation sélective du propane en acide acrylique, par utilisation de catalyseurs en mélange de phases cristallines, ainsi que la 5 préparation de ces catalyseurs.

Le rendement et la sélectivité de la préparation d'acide acrylique à partir du propane se sont souvent montrés assez limités, c'est pourquoi l'augmentation de la conversion du propane nécessite des améliorations. La préparation de catalyseurs plus actifs et plus sélectifs permet de remédier à ce problème.

10 La demande de brevet JP 10-330343, décrit des catalyseurs utiles pour la préparation de nitriles par oxydation d'un alcane en phase gazeuse. Ces catalyseurs de structure cristalline sont représentés par la formule  $Mo_aV_bSb_cX_xO_n$  et définis par leurs paramètres de maille et les angles de diffraction ( $2\theta$ ). Le symbole X représente un ou plusieurs éléments métalliques choisis notamment parmi Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, Sn ...  
15 Ces catalyseurs sont préparés par addition de solutions ou de suspensions contenant respectivement une source d'antimoine et une source de vanadium, puis addition d'une solution ou suspension contenant une quantité spécifique de molybdène et addition de l'élément X à l'état de poudre ou de solution. Les oxydes de ces éléments ou des dérivés comme le métavanadate d'ammonium ou le paramolybdate 20 d'ammonium sont particulièrement indiqués. La méthode conduit à un précurseur qui est séché et calciné pour donner un composé d'oxydes métalliques. Deux phases peuvent obtenues lors de la préparation : une phase à maille orthorhombique et une phase à maille hexagonale. La phase à maille orthorhombique étant la phase attendue. Les performances catalytiques peuvent être améliorées par des traitements 25 successifs de lavage du mélange de catalyseur obtenu qui permettent d'obtenir la phase orthorhombique seule.

La demande de brevet JP 7-232071, décrit des catalyseurs de structure cristalline répondant à une formule de type  $MoVTeX$ . Ces catalyseurs sont précalcinés à 300°C. Les raies de diffraction X indiquées laissent supposer la présence d'une structure à 30 maille orthorhombique.

La demande de brevet européen EP-A-608838 décrit la préparation d'un acide carboxylique insaturé à partir d'un alcane selon une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur en présence d'un catalyseur contenant un oxyde métallique mixte comprenant comme composants essentiels, Mo, V, Te, O, ainsi qu'au moins un 35 élément choisi dans le groupe constitué par le niobium, le tantal, le tungstène, le

titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cérium, ces éléments étant présents dans des proportions bien précises.

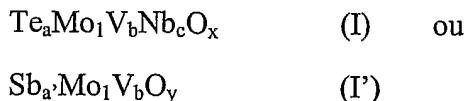
La demande de brevet européen EP-A-895809 et le brevet US 6,143,916 décrivent 5 des catalyseurs à base d'oxydes comprenant du molybdène, du vanadium, du niobium, de l'oxygène, du tellure et/ou de l'antimoine. Ces catalyseurs sont être utilisés pour la conversion du propane en acide acrylique, en présence d'oxygène moléculaire (exemples 9 et 10 de la demande européenne). L'exemple 9, décrit l'oxydation du propane au moyen d'un catalyseur de formule  $Mo_1V_{0,33}Nb_{0,11}Te_{0,22}O_n$  10 à partir d'un courant gazeux composé de propane, d'oxygène et d'hélium et d'un courant de vapeur d'eau. Le brevet US 6,143,916 décrit des formes cristallines de ces catalyseurs.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, que le 15 mélange de plusieurs phases différentes de catalyseurs à l'état cristallin pouvait conduire à des résultats surprenants de l'oxydation du propane en acide acrylique, par comparaison aux résultats obtenus avec des catalyseurs constitués d'une phase unique. Il a été en effet démontré, que le choix des phases entrant dans la constitution du catalyseur utilisé, représente une importance considérable.

Selon l'invention, une phase cristalline de catalyseur à base de tellure ou d'antimoine 20 et de molybdène, de préférence de maille hexagonale (ci-après appelée phase A), conférant la sélectivité au mélange final, en association avec une phase cristalline de catalyseur, capable d'activer le propane, peut donner des résultats d'oxydation tout à fait inattendus du point de vue activité et selectivité. Un effet de synergie peut être observé lors de l'emploi du mélange de ces phases catalytiques cristallines.

25 La phase à base de tellure ou d'antimoine et de molybdène, conférant de la sélectivité au mélange final peut être avantageusement choisie parmi les composés de tellure et/ou de molybdène ou les composés d'antimoine et de molybdène à structure cristalline de maille hexagonale (phase A), ou parmi  $Te_2MoO_7$ , ou  $Te_{0,2}MoO_x$ .

La phase cristalline de catalyseur destinée à conférer une bonne sélectivité 30 soit répond à la formule :

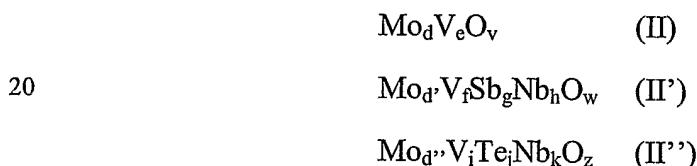


dans laquelle  
a est compris entre 0,1 et 2 bornes incluses ;

a' est compris entre 0,1 et 2 bornes incluses ;  
 b est compris entre 0 et 1 bornes incluses ;  
 c est compris entre 0 et 0,2 bornes incluses ;  
 x et y représentent la quantité d'oxygène liée aux autres éléments et dépend de leurs  
 5 états d'oxydation,  
 et correspond à une structure de maille hexagonale dont le spectre de diffraction X,  
 angles de diffraction ( $2\theta$ ) mesurés au moyen des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre comme  
 source de rayons X, avec un pas de  $0,02^\circ$ , présente un pic à l'angle de diffraction  
 $28,2^\circ$  et des paramètres de maille  $a = 0,729 (\pm 0,02) \text{ nm} \times p$ , p étant un entier de 1 à 4  
 10 ;  $c = 0,400 (\pm 0,01) \text{ nm} \times q$ , q étant un entier de 1 à 2 ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  
 soit répond à une structure monoclinique  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  ou  $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$ .

La phase cristalline de catalyseur, capable d'activer le propane est une phase  
 d'oxydes mixtes métalliques cristallisés, plus particulièrement à base de molybdène  
 et de vanadium telle que les oxydes mixtes de molybdène et de vanadium, telle  
 15 qu'une phase hexagonale (phase A) à l'antimoine et au niobium, ou un catalyseur de  
 phase orthorhombique (ci-après appelée phase B).

Notamment la phase cristalline capable d'activer le propane, répond aux  
 formules (II), (II') ou (II'') :



dans lesquelles

d, d' et d'' sont compris entre 0,93 et 1 bornes incluses ;  
 e est compris entre 0,05 et 1 bornes incluses ;  
 25 f est compris entre 0 et 0,5 bornes incluses ;  
 g est compris entre 0,05 et 0,3 bornes incluses ;  
 h est compris entre 0,01 et 0,2 bornes incluses ;  
 i est compris entre 0 et 0,5 bornes incluses ;  
 j est compris entre 0,05 et 0,3 bornes incluses ;  
 30 k est compris entre 0,01 et 0,2 bornes incluses ;  
 v, w et z représentent la quantité d'oxygène liée aux autres éléments et dépend de  
 leurs états d'oxydation,  
 étant entendu que le produit de formule (II') possède soit une structure de maille  
 hexagonale dans laquelle le spectre de diffraction X présente un pic à l'angle de

diffraction 28,2°, et des paramètres de maille  $a = 0,729 (\pm 0,02) \text{ nm} \times p$ ,  $p$  étant un entier de 1 à 4 ;  $c = 0,400 (\pm 0,01) \text{ nm} \times q$ ,  $q$  étant un entier de 1 à 2 ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , soit possède une structure de maille orthorhombique dans laquelle le spectre de diffraction X, présente un pic à l'angle de diffraction 27,3° et des paramètres de maille  $a = 2,68 (\pm 0,04) \text{ nm}$  ;  $b = 2,12 (\pm 0,04) \text{ nm}$  ;  $c = 0,401 (\pm 0,006) \text{ nm} \times q'$ ,  $q'$  étant un entier de 1 à 2 ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , et étant entendu que le produit de formule (II'') est de structure de maille orthorhombique et présente également un pic de diffraction X à l'angle de diffraction 27,3° et des paramètres de maille  $a = 2,68 (\pm 0,04) \text{ nm}$  ;  $b = 2,12 (\pm 0,04) \text{ nm}$  ;  $c = 0,401 (\pm 0,006) \text{ nm} \times q'$ ,  $q'$  étant un entier de 1 à 2 ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Dans les spectres de diffraction X des structures cristallines hexagonale ou orthorhombique ci-dessus les angles de diffraction ( $2\theta$ ) sont mesurés au moyen des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre comme source de rayons X, avec un pas de  $0,02^\circ$ .

Selon un mode préféré de l'invention, l'association des phases cristallines de catalyseur s'effectue à raison de 90/10 à 15/85 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane. De préférence de 90/10 à 50/50 en poids par rapport au mélange total, et d'une manière tout particulièrement préférée de 70/30 à 50/50 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane.

Ainsi, plus particulièrement, dans l'association des catalyseurs, il est avantageux d'utiliser de 10 à 50% en poids de la phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane. De préférence de 30 à 50% en poids.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de l'acide acrylique à partir du propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de la vapeur d'eau, éventuellement un gaz inert et/ou de l'oxygène moléculaire, sur un catalyseur destiné à conférer une bonne sélectivité en acide acrylique, de formule (I), (I'),  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  ou  $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$  associé à une phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane.

De préférence, le procédé selon la présente invention consiste à faire passer le mélange gazeux précité sur un catalyseur constitué d'une association d'un catalyseur de formule (I), (I'),  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  ou  $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$  et d'une phase cristalline de catalyseur de formule (II), (II') ou (II'').

Selon un mode préféré de l'invention, la préparation de l'acide acrylique à partir du propane, s'effectue au moyen d'un catalyseur constitué d'une association des phases

cristallines à raison de 90/10 à 15/85 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane. De préférence à raison de 90/10 à 50/50 en poids, et de manière particulièrement préférée à raison de 70/30 à 50/50 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane.

De préférence, selon le procédé de la présente invention lorsque l'on opère en présence d'oxygène moléculaire, le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur ou égal à 0,5. Un rapport moléculaire supérieur ou égal à 0,3 peut être également avantageux.

10 La présente invention concerne également l'utilisation d'une association de catalyseurs de structure cristalline de formule (I) ou (I'),  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  ou  $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$  avec des catalyseurs de structure cristalline de formules (II), (II') ou (II'') capables d'activer le propane, pour la préparation de l'acide acrylique à partir du propane.

15 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir simultanément une bonne sélectivité en acide acrylique et une conversion du propane importante. En outre, il peut être aisément mis en œuvre en lit fixe, en lit fluidisé ou en lit transporté et l'injection des réactifs peut être effectuée en différents points du réacteur, de sorte qu'on se trouve en dehors de la zone d'inflammabilité tout en ayant une concentration en propane élevée et, par conséquent, une productivité du catalyseur élevée. Le propane non 20 converti peut être recyclé.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

I/ En l'absence d'oxygène moléculaire

25 Lorsque le mélange gazeux de départ est dépourvu d'oxygène moléculaire, le propane est oxydé selon la réaction rédox (A) suivante :



II/ En présence d'oxygène moléculaire

- a) on introduit le mélange gazeux de départ dans un réacteur à lit de catalyseur transporté,
- 30 b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
- c) on envoie l'association de catalyseurs dans un régénérateur ; et
- d) on réintroduit le catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans le réacteur.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé comprend la répétition, dans un réacteur pourvu de l'association de catalyseurs, du cycle comprenant les étapes successives suivantes :

- 1) une étape d'injection du mélange gazeux tel que précédemment défini ;
- 5 2) une étape d'injection de vapeur d'eau et, le cas échéant de gaz inerte ;
- 3) une étape d'injection d'un mélange d'oxygène moléculaire, de vapeur d'eau et, le cas échéant, de gaz inerte ; et
- 4) une étape d'injection de vapeur d'eau et, le cas échéant de gaz inerte.

Il est entendu que l'étape 1) peut être effectuée sous forme d'injections multiples.

- 10 Selon un perfectionnement du mode de réalisation avantageux qui vient d'être décrit, le cycle comprend une étape supplémentaire qui précède ou suit l'étape 1) et au cours de laquelle on injecte un mélange gazeux correspondant à celui de l'étape 1) mais sans l'oxygène moléculaire, le rapport molaire propane/oxygène moléculaire étant alors calculé globalement pour l'étape 1) et cette étape supplémentaire.
- 15 Selon un mode de réalisation avantageux du perfectionnement qui vient d'être présenté, l'étape supplémentaire précède l'étape 1) dans le cycle.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention sont décrits plus en détail ci-après.

Exposé détaillé du procédé de l'invention

- 20 Selon l'invention, dans les alternatives où l'on introduit de l'oxygène moléculaire, du fait que le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est de préférence supérieur ou égal à 0,5 ou supérieur ou égal à 0,3, la conversion du propane en acide acrylique au moyen du catalyseur s'effectue par oxydation, vraisemblablement selon les réactions concurrentes (A) et (B) suivantes :

- 25 - la réaction catalytique classique (B) :



- et la réaction rédox (A) citée ci-avant :



- 30 Le rapport en volume propane/vapeur d'eau dans le mélange gazeux de départ n'est pas critique et peut varier dans de larges limites.

De même, la proportion de gaz inerte, qui peut être de l'hélium, du krypton, un mélange de ces deux gaz, ou bien de l'azote, du dioxyde de carbone, etc., n'est pas non plus critique et peut aussi varier dans de larges limites.

Les proportions des constituants du mélange gazeux de départ sont généralement les suivantes (en rapports molaires) :

propane/oxygène/inerte(He-Kr)/H<sub>2</sub>O (vapeur) = 1/0,05-3/1-10/1-10 ou de préférence 1/0,05-2/1-10/1-10

- 5 De préférence encore, elles sont de 1/0,1-1/1-5/1-5.

Plus préférentiellement encore, elles sont de 1/0,167-0,667/2-5/2-5. On peut encore citer les proportions suivantes, particulièrement intéressantes : 1/0,2-0,4/4-5/4-5.

Généralement, les réactions (A) et (B) sont conduites à une température de 200 à 500°C, de préférence de 250 à 450°C, plus préférentiellement encore, de 350 à 10 400°C. La pression dans le ou les réacteur(s) est généralement de 1,01.10<sup>4</sup> à 1,01.10<sup>6</sup> Pa (0,1 à 10 atmosphères), de préférence de 5,05.10<sup>4</sup> à 5,05.10<sup>5</sup> Pa (0,5-5 atmosphères).

Le temps de séjour dans le réacteur, est généralement de 0,01 à 90 secondes, de préférence, de 0,1 à 30 secondes.

15 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs cristallisés de formules (I), (I'), Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> ou Te<sub>0,2</sub>MoO<sub>x</sub> ou de formules (II), (II') et (II'') peuvent être préparés selon différents procédés tels que par synthèse hydrothermale, par co-précipitation ou par réaction solide-solide.

Certains d'entre eux peuvent être notamment préparés selon les méthodes décrites 20 dans le brevet US 6,143,916, dans la demande de brevet japonais JP 10-330343, dans J. of Solid State Chemistry, 129, 303 (1997) ; Acta Chemica Scandinavica, 26, 1827 (1972) ; Applied Catalysis, A: General, 244, 359-70 (2003) ; ou décrites par L.M. Plyasova et coll., Kinetica i Kataliz, 31(6), 1430-1434 (1990) ; par A. Kaddouri et coll., J. Therm. Anal. Cal., 66, 63-78 (2001) ; par J.M.M. Millet et coll., Appl. Catal., 232, 77-92 (2002). Ils peuvent être également préparés comme décrit ci-après dans 25 les exemples.

D'une manière générale, les sources des différents métaux utilisés comme matières premières sont souvent des oxydes, mais ne sont pas pour autant limités aux oxydes. Parmi les matières premières pouvant être utilisées, on peut citer, à titre non 30 limitatif :

- dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium, le paramolybdate d'ammonium, l'hepta-molybdate d'ammonium, l'acide molybdique, les halogénures ou oxyhalogénures de molybdène tels que MoCl<sub>5</sub>, les composés

organométalliques du molybdène comme les alkoxydes de molybdène tels que Mo(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, le molybdényle d'acétylacétone ;

- dans le cas du tellure, le tellure, l'acide tellurique, TeO<sub>2</sub> ;
  - dans le cas de l'antimoine par exemple de l'oxyde d'antimoine (trioxyde d'antimoine), notamment la variété Senarmontite, le sulfate d'antimoine (Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) ou un chlorure d'antimoine (trichlorure d'antimoine, pentachlorure d'antimoine) ;
  - dans le cas du vanadium, le métavanadate d'ammonium, les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium tels que VCl<sub>4</sub>, VCl<sub>5</sub> ou VOCl<sub>3</sub>, les composés organométalliques du vanadium comme les alkoxydes de vanadium tels que VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ;
  - dans le cas du niobium, l'acide niobique, le tartrate de niobium, l'hydrogénooxalate de niobium, le niobiate d'oxotrioxalato-ammonium {(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], 1,5H<sub>2</sub>O}, l'oxalate de niobium et d'ammonium, l'oxalate ou le tartrate de niobium et de tartrate, les halogénures ou oxyhalogénures de niobium tels que NbCl<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub> et les composés organométalliques du niobium comme les alkoxydes de niobium tels que Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, Nb(O-n-Bu)<sub>5</sub> ;
- et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organiques, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.

Un mode de préparation des catalyseurs consiste à mélanger sous agitation des solutions aqueuses d'acide niobique, d'acide oxalique, d'heptamolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium, d'acide tellurique ou d'oxyde d'antimoine, puis de préférence précalciner sous air à environ 300-320°C, et calciner sous azote à environ 600°C.

Selon un mode préféré, un procédé de préparation des catalyseurs consiste à mettre en œuvre la préparation d'une solution d'acide niobique et d'acide oxalique, la préparation d'une solution de molybdène, de vanadium, de tellure ou d'antimoine, mélange des 2 solutions donnant lieu à la formation d'un gel, puis séchage du gel obtenu, précalcination et calcination.

Selon un procédé particulièrement préféré, le catalyseur peut être préparé en mettant en œuvre les étapes suivantes :

- 1) dissolution dans de l'eau d'une source de vanadium, par exemple, du métavanadate d'ammonium, sous agitation et en chauffant éventuellement ;

- 2) le cas échéant addition à la solution obtenue précédemment d'une source de tellure ou d'antimoine, par exemple l'acide tellurique, ou l'oxyde d'antimoine (en particulier la variété Sénarmontite) ;
- 3) addition d'une source de molybdène, par exemple, l'heptamolybdate d'ammonium ;
- 5 4) réaction de la solution obtenue, sous reflux ;
- 5) le cas échéant, addition d'un oxydant tel que l'eau oxygénée dans le cas des catalyseurs à l'antimoine ;
- 6) le cas échéant addition d'une solution préparée en mélangeant, sous chauffage,
- 10 une source de niobium, par exemple, de l'acide niobique, avec de l'acide oxalique ;
- 7) réaction du mélange réactionnel sous reflux et de préférence sous atmosphère inerte, jusqu'à l'obtention d'un gel ;
- 8) séchage du gel obtenu
- 15 9) de préférence précalcination du gel ; et
- 10) calcination du gel, éventuellement précalciné, pour obtenir le catalyseur.

Dans les alternatives de procédés ci-dessus :

- le séchage [par exemple de l'étape 8)] peut être effectué à l'étuve en couche mince, par atomisation, par lyophilisation, par zéodratation, par micro-ondes, etc ;
- 20 la précalcination peut être effectuée sous flux d'air à 280-300°C ou sous air statique à 320°C, en lit fluidisé, en four tournant en lit fixe dit aéré, de façon à ce que les grains de catalyseur soient séparés les uns des autres pour éviter qu'ils ne fusionnent lors de la précalcination ou éventuellement lors de la calcination ;
- la calcination est de préférence effectuée sous azote très pur et à une température
- 25 voisine de 600°C, par exemple en four tournant ou en lit fluidisé et pendant une durée qui peut être de 2 heures.

Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré de l'invention, la précalcination est effectuée :

- soit à une température inférieure à 300°C sous un débit d'air d'au moins 10 ml/min/g de catalyseur ;
- soit à une température allant de 300 à 350°C sous un débit d'air inférieur à 10 ml/min/g de catalyseur.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la précalcination est effectuée :

- 35
- à environ 320°C sous un débit d'air inférieur à 10 ml/min/g ; ou
  - à environ 290°C, sous un débit d'air d'environ 50 ml/min/g.

Selon un autre mode de préparation des catalyseurs, on effectue une réaction solide-solide par mélange des sources de métaux puis co-broyage jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Le solide est obtenu après chauffage sous pression réduite à une température voisine de 600°C.

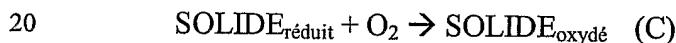
- 5 Avantageusement on utilise les oxydes des métaux ou le métal lui-même comme source de métaux. Plus préférentiellement le chauffage est mis en œuvre pendant un temps prolongé (de préférence 3 jours à 1 semaine).

Les catalyseurs préparés selon les procédés décrits ci-avant peuvent se présenter chacun sous la forme de grains généralement de 20 à 300 µm de diamètre, les grains 10 de chacun des catalyseurs associés étant généralement mélangés avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. La mise en forme peut être effectuée par atomisation d'un gel ou d'une suspension.

L'association des catalyseurs peut aussi se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique composée de grains dont chacun comprend à la fois l'un et l'autre 15 des catalyseurs.

#### Régénération des catalyseurs

Au cours de la réaction rédox (A), les catalyseurs subissent une réduction et une perte progressive de leur activité. Lorsque les catalyseurs sont au moins partiellement passés à l'état réduit, on conduit leur régénération selon la réaction (C) :



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation des catalyseurs.

25 Les proportions des constituants du mélange gazeux de régénération sont généralement les suivantes (en rapports molaires) :

oxygène/inerte(He-Kr)/H<sub>2</sub>O (vapeur) = 1/1-10/0-10

De préférence, elles sont de 1/1-5/0-5.

Au lieu d'utiliser de l'oxygène seul, on peut utiliser de l'air (21% de O<sub>2</sub>) sec. A la place ou en complément de la vapeur d'eau, on peut alors utiliser de l'air humide.

30 La température de régénération est généralement de 250 à 500°C.

On met en général le procédé en œuvre jusqu'à ce que le taux de réduction du catalyseur soit compris entre 0,1 et 10 g d'oxygène par kg de catalyseur.

Ce taux de réduction peut être surveillé au cours de la réaction par la quantité de produits obtenus. On calcule alors la quantité d'oxygène équivalente. On peut aussi le suivre par l'exothermicité de la réaction. On peut aussi suivre le taux de réduction par la quantité d'oxygène consommé au régénérateur.

- 5 Après la régénération, qui peut être effectuée dans des conditions de température et de pression identiques à, ou différentes de celles des réactions (A) et (B), les catalyseurs retrouvent une activité initiale et peuvent être réintroduits dans les réacteurs.

On peut conduire les réactions (A) et (B) et la régénération (C) dans un réacteur 10 classique, tel qu'un réacteur à lit fixe, un réacteur à lit fluidisé ou un réacteur à lit transporté.

On peut donc conduire les réactions (A) et (B) et la régénération (C) dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement 2 charges de l'association 15 des catalyseurs.

On peut également conduire les réactions (A) et (B) et la régénération (C) dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

De préférence, les réactions (A) et (B) et la régénération (C) sont effectuées dans un réacteur à lit de catalyseur transporté, en particulier dans un réacteur vertical, le 20 catalyseur se déplaçant alors de préférence du bas vers le haut.

On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage des gaz ou avec recyclage des gaz.

Selon un mode de réalisation préféré, le propylène produit et/ou le propane n'ayant 25 pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du réacteur, en mélange ou parallèlement avec le mélange de départ de propane, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

La présente invention présente le grand avantage d'associer une très bonne sélectivité en acide acrylique et une bonne conversion du propane, du fait de l'association des catalyseurs employés et de l'effet de synergie procuré. Dans cet effet de synergie on 30 peut constater, d'une part, que chaque catalyseur pris séparément est moins performant que l'association du catalyseur capable de procurer une bonne sélectivité avec le catalyseur capable d'activer le propane et, d'autre part, la sélectivité observée est supérieure à l'effet additif procuré par les 2 catalyseurs pris isolément, dans la quasi totalité des cas. Cet effet peut être observé en particulier dans les essais qui 35 suivent.

**EXEMPLES**

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

5 Dans les exemples qui suivent, les sélectivités et la conversion du propane sont définies comme suit :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}}{\text{du propane}} \times 100$$

$$\text{Nombre de moles de propane introduites}$$

$$10 \text{ Sélectivité (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{en acide acrylique}} \times 100$$

$$\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}$$

Les sélectivités relatives aux autres composés sont calculées de manière similaire.

**PREPARATION DES PHASES CATALYTIQUES PURES****Exemple 1****15 Préparation de la phase A au tellure de composition  $\text{MoV}_{0,8}\text{Te}_{0,6}\text{O}_x$ .**

La préparation s'effectue par réaction solide-solide en ampoule scellée sous vide. 10,00 g de  $\text{MoO}_3$  (Merck), 1,37g de molybdène métal (Alfa Aesar), 8,01g  $\text{TeO}_2$  (Alfa Aesar) et 3,04g  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Riedel de Haën) sont co-broyés dans un mortier en agate pendant 15 minutes, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Ce mélange est 20 introduit dans une ampoule en quartz. L'ampoule est ensuite scellée sous vide et chauffée à 600°C pendant une semaine. Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X. L'analyse confirme l'obtention de la phase souhaitée, qui correspond à la structure hexagonale (diffractogramme – figure 1). Le solide obtenu a pour formule chimique :  $\text{MoV}_{0,8}\text{Te}_{0,6}\text{O}_x$ , x étant la quantité d'oxygène correspondant à 25 l'état d'oxydation des cations.

**Exemple 2****Préparation de la phase A au tellure et niobium de composition  $\text{MoV}_{0,3}\text{Te}_{0,4}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_x$ .**

La phase A au tellure contenant du niobium a été obtenue par co-précipitation. Dans un becher, on introduit 5,00g d'heptamolybdate d'ammonium (Starck) + 1,00g de 30 métavanadate d'ammonium (GFE) + 2,60g d'acide tellurique (Fluka) + 25 ml d'eau. On chauffe (70°C) sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Simultanément, dans un becher, on introduit 0,52g d'acide niobique (CBMM) +

1,08g d'acide oxalique (Alfa Aesar) + 15 ml d'eau. On chauffe jusqu'à ce que la solution s'éclaircisse (environ 4 heures, température 70°C), on centrifuge (3500 tours/min pendant 15 minutes) puis on ajoute la phase liquide à la solution contenant Mo, V et Te. On obtient alors un gel orange que l'on place une nuit à l'étuve à 5 110°C. Le solide obtenu est pré-calciné sous air pendant 4 heures à 300°C (50 ml/mn/g) et calciné 2 heures à 600°C sous azote (50 ml/mn/g). Le solide obtenu a pour formule chimique :  $MoV_{0,3}Te_{0,4}Nb_{0,1}O_x$ . Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X (figure 2).

### Exemple 3

10 Préparation d'une phase A à l'antimoine de composition  $Mo_1V_{0,5}Sb_{0,3}O_y$

La phase A à l'antimoine est préparée comme celle de l'exemple 1, mais avec les constituants suivants.

15,00g de  $MoO_3$  (MERCK)+ 5,49g  $Sb_2O_3$  (Alfa Aesar)+ 2,85g de  $V_2O_5$  (Riedel de Haën)+ 2,05g Mo (Alfa Aesar) sont broyés 15 minutes dans un mortier en agate et 15 introduits dans une ampoule. L'ampoule est scellée sous vide et chauffée à 600°C pendant une semaine. Le solide obtenu a pour formule chimique :  $Mo_1V_{0,5}Sb_{0,3}O_y$ . Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X (figure 3).

### Exemple 4

Préparation d'une phase A à l'antimoine et au niobium de composition

20  $MoV_{0,3}Sb_{0,1}Nb_{0,1}O_w$

La phase A à l'antimoine contenant du niobium a été obtenue par co-précipitation. Dans un becher, on introduit 7,00 g d'heptamolybdate d'ammonium (Starck) + 1,39 g de métavanadate d'ammonium (GfE), on chauffe (80°C) sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. On ajoute alors 1,17 g  $Sb_2O_3$  (Alfa Aesar) et on laisse agiter pendant 4 heures sans couper le chauffage. Après, on introduit 2 ml d' $H_2O_2$  à 30% pds (Alfa Aesar) diluée dans 10 ml d'eau, la solution devient alors orange limpide.

Simultanément, dans un becher, on introduit 0,66 g d'acide niobique (CBMM) + 1,34 g d'acide oxalique (Alfa Aesar)+ 15 ml d'eau. On chauffe jusqu'à ce que la 30 solution s'éclaircisse (environ 4 heures, température 70°C), on centrifuge (3500 tours/mn pendant 15 minutes) puis on ajoute la phase liquide à la solution contenant Mo, V et Sb. On obtient alors un gel de couleur jaune que l'on place une nuit à l'étuve à 110°C. Le solide obtenu est pré-calciné sous air pendant 4 heures à 300°C

5(0 ml/mn/g) et calciné 2 heures à 600°C sous azote (50 ml/mn/g). Le solide obtenu a pour formule chimique :  $\text{MoV}_{0,3}\text{Sb}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_w$ .

Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X (figure 4).

### Exemple 5

5 Préparation d'une phase au molybdène de type  $\text{V}_{0,95}\text{Mo}_{0,97}\text{O}_5$

La phase  $\text{V}_{0,95}\text{Mo}_{0,97}\text{O}_5$  a été préparée par synthèse hydrothermale. 2,00 g d'heptamolybdate d'ammonium (Starck), 1,33 g de  $\text{VOSO}_4$  (Alfa Aesar) et 0,07 g de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 % pds  $\text{NH}_3$ ) sont introduits avec 50 ml d'eau dans un pot en Téflon de 100ml. Le mélange est laissé 72 heures à 175°C dans un autoclave. Le solide est ensuite filtré, lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à 110°C et calciné sous azote à 600°C pendant 2 heures (50 ml/mn/g). Le solide obtenu a une formule chimique du type  $\text{Mo}_1\text{V}_1\text{O}_v$ . Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X (figure 5), il est conforme à la fiche JCPDS 77-0649 (Joint Comitee of Powder Diffraction Spectroscopy). Cette phase a été décrite par L.M. Plyasova et coll., Kinetica i Kataliz, 31(6), 1430-1434 (1990).

### Exemple 6

Préparation d'une phase au tellure et molybdène de type  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$

La phase  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  a été préparée par co-précipitation. Dans un minimum d'eau (15 ml), on dissout 6,50 g d'acide tellurique (Fluka) et 2,50 g d'heptamolybdate d'ammonium (Stark). On chauffe (80°C) sous agitation et on laisse évaporer jusqu'à obtenir une pâte blanche que l'on laisse sécher une nuit à l'étuve à 110°C. Le solide obtenu est calciné 2 heures à 470°C sous air (50 ml/mn/g). Le solide obtenu a pour formule chimique :  $\text{Mo}_{0,5}\text{Te}_1\text{O}_x$ . Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X (figure 6), il est conforme à la fiche JCPDS 70-0047. Cette phase a été décrite par A. Kaddouri et coll., J. Therm. Anal. Cal., 66, 63-78 (2001).

### Exemple 7

Préparation d'une phase au tellure et au niobium de composition :

$\text{Mo}_1\text{V}_{0,26}\text{Te}_{0,10}\text{Nb}_{0,14}\text{O}_z$

Catalyseur  $\text{MoVTeNb}$  contenant une forte concentration en phase B. Dans un becher de 100 ml on introduit simultanément : 35 ml d'eau distillée + 7,78 g d'heptamolybdate d'ammonium (Starck) + 1,70 g de métavanadate d'ammonium (GfE) + 2,22 g d'acide tellurique (Fluka). On chauffe à 80°C en agitant jusqu'à

obtention d'une solution rouge limpide. On laisse ensuite refroidir cette solution à température ambiante.

Parallèlement on prépare une solution d'acide niobique/acide oxalique de rapport oxalate/Nb de 2,70. Dans un becher de 50 ml on introduit : 10 ml d'eau distillée + 5 0,82 g d'acide niobique (CBMM) + 1,67 g d'acide oxalique (Alfa Aesar). On chauffe à 70°C sous agitation jusqu'à ce que la solution de départ s'éclaircisse (environ 4 heures). On centrifuge (3500 tours/mn pendant 15 minutes) cette solution puis on introduit la phase liquide dans la solution rouge limpide contenant le molybdène, le vanadium et le tellure. Au bout de quelques minutes, on obtient un gel opaque orange 10 que l'on dispose dans un cristallisoir pour être séché une nuit à l'étuve à 110°C. Le solide est pré-calciné sous air à 300°C pendant 4 heures (50 ml/mn/g) puis calciné sous azote purifié à 600°C pendant 2 heures (50 ml/mn/g)).

Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X. Celui-ci montre un mélange de phase hexagonale et de la phase orthorhombique souhaitée. Le solide 15 obtenu a pour formule chimique :  $Mo_1V_{0.26}Te_{0.10}Nb_{0.14}O_z$  et présente un diffractogramme similaire à celui décrit par J.M.M. Millet et coll., *Appl. Catal.*, 232, 77-92 (2002).

Le solide obtenu est lavé dans une solution d'eau oxygénée (Alfa Aesar) à 30 % pds 20 diluée 2 fois, pendant 4 heures, à température ambiante. La solution est filtrée et le solide récupéré séché à l'étuve (110°C) puis calciné 2 heures sous azote à 600°C (50 ml/mn/g). Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X (figure 7). L'analyse confirme l'obtention de la phase souhaitée, qui correspond à la structure orthorhombique telle que décrite dans la publication ci-dessus avec une faible 25 quantité de phase hexagonale. Le solide obtenu a pour formule chimique :  $Mo_1V_{0.26}Te_{0.10}Nb_{0.14}O_z$ .

### Exemple 8

#### Préparation d'une phase à l'antimoine et au niobium de composition

$MoV_{0.28}Sb_{0.13}Nb_{0.15}O_w$

Catalyseur MoVSbNb contenant une forte concentration en phase B. Dans un ballon, 30 on introduit : 1,99 g de métavanadate d'ammonium (GfE) et 45 ml d'eau distillée. On chauffe à reflux à 95°C sous agitation jusqu'à obtention d'une solution limpide, ensuite on ajoute : 1,24 g de trioxyde d'antimoine (Alfa Aesar) + 10,00 g d'heptamolybdate d'ammonium (Starck). On laisse le chauffage pendant 1 heure et on se place sous balayage d'argon. On introduit une solution contenant 2 ml d'eau

oxygénée (Alfa Aesar) à 30 % pds pour 10 ml d'eau. On obtient alors une solution limpide orange.

Parallèlement, on prépare un mélange acide niobique/acide oxalique de rapport oxalate/Nb=2,7. Dans un becher de 50 ml, on introduit : 1,73 g d'acide oxalique (Alfa Aesar), 0,76 g d'acide niobique (CBMM) et 15 ml d'eau distillée. On chauffe à 70°C sous agitation jusqu'à ce que la solution de départ s'éclaircisse (environ 4 heures). La solution est ensuite centrifugée (3500 tours/mn pendant 15 minutes) et la phase liquide introduite dans la solution contenant le molybdène, vanadium et antimoine. L'ensemble est agité une demi-heure puis est placé à l'étuve à 110°C afin 10 d'être séché. Le solide est pré-calciné sous air à 320°C pendant 4 heures (montée en température 2,5 °C/mn, débit = 0ml/mn/g) puis calciné sous azote purifié à 600°C pendant 2 heures (montée en température de 2,5°C/mn, débit = 50 ml/mn/g).

Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X. Celui-ci montre un mélange de phase hexagonale et de la phase orthorhombique souhaitée. Le solide 15 obtenu a pour formule chimique :  $\text{MoV}_{0,3}\text{Sb}_{0,15}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_w$ .

Le solide obtenu est lavé dans une solution d'eau oxygénée (Alfa Aesar) à 30 % pds diluée 2 fois, pendant 4 heures, à température ambiante. La solution est filtrée et le solide récupéré séché à l'étuve, puis calciné 2 heures sous azote à 600 °C (50 ml/mn/g). Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X (figure 8). 20 L'analyse confirme l'obtention de la phase souhaitée, qui correspond à la structure orthorhombique. Le solide a pour composition  $\text{MoV}_{0,28}\text{Sb}_{0,13}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_w$ .

### Exemple 9

#### Préparation d'une phase au tellure et au molybdène de type $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$

La phase  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  a été obtenue par réaction solide-solide en ampoule scellée sous 25 vide. 28,02 g de  $\text{MoO}_3$  (Merck), 1,32g de molybdène métal (Alfa Aesar) et 6,65g  $\text{TeO}_2$  (Alfa Aesar) sont co-broyés dans un mortier en agate pendant 15 minutes, jusqu'à l'obtenir d'un mélange homogène. Ce mélange est introduit dans une ampoule en quartz. L'ampoule est ensuite scellée sous vide et chauffée à 600°C pendant 72 heures. Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X 30 (figure 9), il est conforme à la fiche JCPDS 70-0451. L'analyse confirme l'obtention de la phase souhaitée, qui correspond à la structure monoclinique ayant pour formule chimique :  $\text{MoTe}_{0,2}\text{O}_x$ .

**Exemple 10****Préparation d'une phase de composition  $\text{MoV}_{0,23}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,16}$  d'un catalyseur MoVTeNb contenant beaucoup de phase B.**

Dans un bêcher de 100 mL on introduit simultanément : 35 mL d'eau distillée + 5 7,78 g d'heptamolybdate d'ammonium (Starck) + 1,70 g de métavanadate d'ammonium (GfE) + 2,22 g d'acide tellurique (Fluka). On chauffe à 80°C en agitant jusqu'à obtention d'une solution rouge limpide. On laisse ensuite refroidir cette solution à température ambiante.

Parallèlement on prépare une solution d'acide niobique/acide oxalique de rapport 10 Ox/Nb de 2,70. Dans un bêcher de 50 mL on introduit : 10 mL d'eau distillée + 0,82 g d'acide niobique (CBMM) + 1,67 g d'acide oxalique (Alfa Aesar). On chauffe à 70°C sous agitation jusqu'à ce que la solution de départ s'éclaircisse (environ 4 heures). On centrifuge (3500 tours/min pendant 15 minutes) cette solution puis on introduit la phase liquide dans la solution rouge limpide contenant le molybdène, le 15 vanadium et le tellure. Au bout de quelques minutes, on obtient un gel opaque orange que l'on dispose dans un cristallisoir pour être séché une nuit à l'étuve à 110°C. Le solide est pré-calciné sous air à 300°C pendant 4 heures (50 mL/min/g) puis calciné sous azote purifié à 600°C pendant 2 heures (50 mL/min/g)).

Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X. Celui-ci montre un 20 mélange de phase hexagonale et de la phase orthorhombique souhaitée. Le solide obtenu présente un diffractogramme similaire à celui décrit dans la publication J.M.M Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, Appl. Catal 232 (2002) 77-92, figure 1b. Le solide obtenu a pour formule chimique :  $\text{MoV}_{0,3}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}$ .

25 Le solide obtenu est lavé dans une solution d'eau oxygénée (Alfa Aesar) à 30% diluée 2 fois pendant 4 heures à température ambiante. La solution est filtrée et le solide récupéré séché à l'étuve (110°C) puis calciné 2 heures sous azote à 600°C (50 mL/min/g). Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X (figure 10). L'analyse confirme l'obtention de la phase souhaitée, qui correspond à la structure 30 orthorhombique telle que décrite dans la publication ci-dessus avec une faible quantité de phase hexagonale. Le solide obtenu a pour formule chimique :  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,16}\text{O}_z$ .

**Exemple 11****Préparation d'une phase de composition  $\text{MoV}_{0,24}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,16}$  d'un catalyseur MoVTeNb contenant beaucoup de phase B.**

- 5 On opère comme dans l'exemple 7 décrit précédemment.

Dans un bêcher de 100 mL on introduit simultanément : 35 mL d'eau distillée + 7,78 g d'heptamolybdate d'ammonium (Starck) + 1,70 g de métavanadate d'ammonium (GfE) + 2,22 g d'acide tellurique (Fluka). On chauffe à 80°C en agitant jusqu'à obtention d'une solution rouge limpide. On laisse ensuite refroidir cette

10 solution à température ambiante.

Parallèlement on prépare une solution d'acide niobique/acide oxalique de rapport Ox/Nb de 2,70. Dans un bêcher de 50 mL on introduit : 10 mL d'eau distillée + 0,82 g d'acide niobique (CBMM) + 1,67 g d'acide oxalique (Alfa Aesar). On chauffe à 70°C sous agitation jusqu'à ce que la solution de départ s'éclaircisse (environ 4 heures). On centrifuge (3500 tours/min pendant 15 minutes) cette solution puis on introduit la phase liquide dans la solution rouge limpide contenant le molybdène, le vanadium et le tellure. Au bout de quelques minutes, on obtient un gel opaque orange que l'on dispose dans un cristallisoir pour être séché une nuit à l'étuve à 110°C. Le solide est pré-calciné sous air à 300°C pendant 4 heures (50 mL/min/g) puis calciné 20 sous azote purifié à 600°C pendant 2 heures (50 mL/min/g).

Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X. Celui-ci montre un mélange de phase hexagonale et de la phase orthorhombique souhaitée. Le solide obtenu présente un diffractogramme similaire à celui décrit dans la publication J.M.M Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, Appl. Catal 232 25 (2002) 77-92, figure 1b. Le solide obtenu a pour formule chimique :  $\text{MoV}_{0,3}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}$ .

Le solide obtenu est lavé dans une solution d'eau oxygénée (Alfa Aesar) à 30% diluée 2 fois pendant 4 heures à température ambiante. La solution est filtrée et le solide récupéré séché à l'étuve (110°C) puis calciné 2 heures sous azote à 600°C (50 mL/min/g). Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X. L'analyse confirme l'obtention de la phase souhaitée, qui correspond à la structure orthorhombique telle que décrite dans la publication ci-dessus avec une faible quantité de phase hexagonale. Le solide obtenu a pour formule chimique :  $\text{MoV}_{0,24}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,16}$ .

**TEST CATALYTIQUE :****Exemple 12**

Les phases pures ainsi préparées sont testées de la manière suivante : 0,5 à 1,5 g de solide sont chargés dans un réacteur droit à lit fixe en Pyrex et la montée en 5 température (2,5°C/mn) est effectuée sous azote. Lorsque la température souhaitée est atteinte, on se met sous mélange réactionnel : débit total de 30 ml/mn (5 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 5 % Ne, 10 % O<sub>2</sub>, 45 % H<sub>2</sub>O et 35 % N<sub>2</sub> (% molaires)) et on laisse le réacteur se stabiliser 30 minutes. Un flacon de 25 ml contenant 5 ml d'eau est placé à la sortie 10 du réacteur afin de permettre la condensation des composés organiques. Pour chaque température, la durée de condensation est de 2 heures. Les produits non condensables sont analysés en ligne par un chromatographe Chrompack et les effluents liquides sont analysés après réaction sur un autre chromatographe Chrompack.

Un schéma du réacteur est annexé (figure 11).

**Exemple 13**

15 Pour effectuer les tests des catalyseurs 10 et 11 : tests A1, A2, AA1, AA2 dans les mêmes conditions que les tests I et J du catalyseur 7, une masse de 0,5 g a été utilisée pour les tests A1 et AA1, et une masse de 0,47 g a été utilisée pour les tests A2 et AA2. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2. Les résultats indiquent une très bonne reproductibilité des performances des catalyseurs.

**Tableau 1 :** Tableau des mélanges mécaniques des phases (masse de chaque solide dans le mélange) : Masse du solide de la colonne (solide C) + Masse du solide de la ligne (solide L). La lettre indiquée dans le tableau correspond à la référence de l'exemple du test.

Mélange : Solide C + Solide L	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	D : 1 g										
2		E : 1 g									
3			F : 1 g								
4	T : 0,5+0,5g			G : 1 g							
5	P : 0,5+0,5g	Q : 0,5+0,5g			B : 0,5 g						
	Y : 0,5+0,1g										
	Z : 0,5+0,25g										
6				R : 0,5+0,5g	C : 1 g						
7	W : 0,5+1g	S : 0,5+0,5g				I : 0,5 g					
	X : 0,4+0,1g					J : 0,47 g					
8	L : 0,5+0,5g						H : 0,5g				
9		U : 0,5+0,5g	V : 0,5+0,5g					K : 1g			
10	M : 0,5+0,5g	O : 0,5+0,5g			N : 0,5+0,5g				A1 : 0,5		
11									A2 : 0,47	AA1 : 0,5	
										AA2 : 0,47	

Exemple D : 1 g du solide de l'exemple 1 est chargé dans un réacteur. Le solide est chauffé sous flux d'azote jusqu'à la température désirée. Le catalyseur est ensuite mis sous mélange réactionnel : débit total = 30 ml/min. (5%Ne, 10%O<sub>2</sub>, 35%N<sub>2</sub>, 45%H<sub>2</sub>O et 5%C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Exemples B, C et E à K : une masse m (spécifiée dans le tableau) des solides préparés dans les exemples 2 à 9 est chargée dans le réacteur comme dans l'exemple D, et le test du catalyseur est effectué comme dans l'exemple D.

Exemples L à Y et Z : deux masses m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> de deux solides différents sont mélangées dans un mortier en agate pendant 15 mn pour obtenir un mélange homogène. Le mélange ainsi constitué est chargé dans un réacteur comme dans l'exemple D, puis le test du catalyseur est effectué comme dans l'exemple D.

Tableau 2 - Résultats (comparatif : Phases pures - emploi d'un seul catalyseur)

Test	Catalyseur	m catal.	T° réaction (g)	Conversions (en %)				Sélectivités (%)				Bilans (%)			
				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acroléine	acétone	acide propionique	acide acrylique	C	O		
Ex.A1	10	0,5	355	28,3	36,0	7,2	13,6	9,2	0,0	1,8	9,0	0,5	58,7	100	101
		388	39,9	57,8	12,9	19,1	6,3	0,0	0,5	7,3	0,2	53,6	100	97	
Ex.A2	0,47	323	9,5	9,7	2,7	7,3	23,5	0,2	3,2	7,4	2,0	53,8	98	97	
		355	20,3	24,3	4,3	13,3	16,7	0,1	0,9	6,0	0,5	58,3	101	100	
Ex. B	5	387	34,5	47,2	11,3	17,1	9,3	0,0	0,3	5,3	0,2	56,5	101	100	
		322	4,1	5,1	14,3	17,7	31,5	0,1	1,6	32,1	0,3	2,6	98	99	
Ex. C	6	353	8,1	11,6	19,0	23,8	23,5	0,1	0,7	29,6	0,1	3,0	99	99	
		385	14,1	22,6	25,4	29,2	17,6	0,1	1,3	23,0	0,1	3,2	100	98	
Ex. D	1	407	18,8	32,5	29,7	33,1	14,1	0,2	0,1	19,4	0	3,5	98	97	
		380	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100	
Ex. E	2	380	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100	
		381	1,7	1,5	0,0	8,3	49,4	0,3	0,3	3,6	0,0	38,0	100	100	
Ex. F	3	1	380	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100	
		350	20,5	32,9	30,1	35	11,1	0,2	0,1	15,3	0,1	8,0	98	101	
Ex. G	4	1	380	32,1	61,4	30,8	40,5	8,7	0,2	0,3	11,4	0,1	8,0	100	101
		391	44,6	66,5	9,8	21,1	7,8	0,0	0,4	12,9	0,2	47,8	101	102	

Tableau 2 (suite) - Résultats (comparatif : Phases pures - emploi d'un seul catalyseur)

Test	Catalyseur	n catal.	T° réaction	Conversions (en %)	Sélectivités (%)						Bilans (%)					
					C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acroléine	acétone	acide acétique	acide propionique	acide acrylique			
Ex. I	Ex.	7	0,5	386	39,6	56,6	9,2	17,2	7,7	0,0	0,3	8,4	0,2	57,1	97	99
					329	10,5	10,7	3,0	4,9	24,2	0,0	5,7	8,9	1,7	51,5	100
Ex. J	7	0,47	356	392	19,2	22,5	5,2	7,9	17,1	0,0	1,4	9,0	0,7	58,7	99	99
					406	32,9	39,8	8,9	16,3	10,8	0,0	0,4	7,8	0,2	55,5	99
Ex. K	9	1	380	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100
					390	40,6	59,2	10,8	24,7	6,9	0,0	0,1	3,8	0,1	53,6	100
Ex. AA1	11	0,5	323	0,47	10,0	11,2	3,5	10,5	20,5	0,1	1,7	11,0	1,2	51,5	100	98
					354	18,6	22,9	5,0	13,6	13,9	0,1	0,7	8,8	0,5	57,3	100
Ex. AA2	0,47	386	33,7	47,7	9,4	21,0	8,9	0,0	0,2	5,9	0,1	54,5	0,1	54,5	100	99

Tableau 3 - mélanges mécaniques 0,5g + 0,5g sauf lorsque spécifié

Test	Catalyseur	m <sub>catal.</sub>	T° réaction	Conversions (en %)	Sélectivités (%)						Bilans (%)				
					C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acroléine	acétone	acide acrylique	acide propionique		
Ex. L	1 + 8	1	393	37,3	53,0	8,4	18,0	9,3	0,0	0,2	4,4	0,2	59,4	100	100
			390	44,2	60,3	7,0	12,9	7,0	0,0	0,2	5,3	0,2	67,4	99	100
Ex. M	1 + 10	1	355	35,7	43,5	3,4	5,9	8,5	0,0	0,8	8,3	0,7	72,5	101	103
			323	21,1	23,6	2,3	3,0	12,4	0,0	2,6	7,4	2,3	69,9	101	103
Ex. N	6 + 10	1	387	44,4	63,1	8,3	16,7	7,3	0,0	0,2	6,5	0,2	60,8	98	99
Ex. O	2 + 10	1	390	45,3	62,9	7,3	14,2	6,5	0,0	0,2	5,4	0,2	66,2	99	100
Ex. P	1 + 5	1	384	6,1	8,2	10,9	21,4	23,7	0,1	0,3	8,2	0,2	35,2	100	100
Ex. Q	2 + 5	1	383	11,6	18,7	17,9	30,3	14,4	0,1	0,2	9,9	0,2	27,0	99	99
Ex. R	6 + 5	1	383	9,7	15,6	17,2	30,7	15,7	0,2	0,2	10,3	0,2	25,5	99	99
Ex. S	3 + 7	1	389	36,6	51,5	8,7	17,1	9,8	0,0	0,4	11,2	0,2	52,4	97	99
Ex. T	1 + 4	1	350	9,6	10,2	6,0	9,7	29,2	0,1	0,9	9,9	0,7	43,4	101	101
			380	16,6	21,5	10,0	20,3	21,2	0,0	0,4	9,2	0,3	38,6	99	101
Ex. U	9 + 4	1	357	19,4	30,5	15,8	37,0	15,7	0,1	0,4	19,4	0,4	10,0	102	101
			378	28,2	46,9	22,8	37,5	12,8	0,0	0,3	15,9	0,1	10,5	100	97
Ex. V	9 + 5	1	383	6,1	8,9	17,3	23,9	19,9	0,2	0,2	5,6	0,1	32,7	101	96
Ex. W	1 (67%) + 7 (33%)	1,5	353	31,3	36,9	3,3	5,7	10,8	0,0	0,7	5,0	0,8	73,7	99	99
Ex. X	1 (20%) + 7 (80%) (0,1 g + 0,4 g)	0,5	387	25,1	30,4	2,2	11,1	14,9	0,0	0,6	8,1	0,3	72,0	100	100
		408	36,2	50,7	9,4	17,6	10,1	0,3	0,0	6,3	0,1	56,3	98	99	

Tableau 3 (suite)

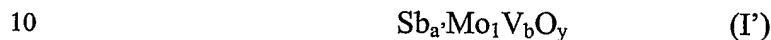
Test	Catalyseur	m catal. (g)	T° réaction	Conversions				Sélectivités (%)				Bilans (%)		
				C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acroléine	acétone	acide acétique	acide propionique	acide acrylique	
Ex. Y	1 (17%) + 5 (83%)	0,6	320	4,2	5,5	11,8	19,0	25,2	0,1	1,8	28,4	0,8	13,0	99
			352	7,1	10,2	16,5	23,3	22,3	0,1	0,6	17,0	0,4	20,0	100
			383	11,8	18,9	19,7	29,2	14,7	0,0	0,2	13,5	0,2	22,6	99
			407	17,8	31,6	24,3	37,4	12,6	0,1	0,0	10,6	0,1	14,8	99
Ex. Z	1 (33%) + 5 (67%)	0,75	323	4,3	5,7	11,9	20,5	25,6	0,1	1,6	25,5	0,7	14,1	98
			352	5,8	8,4	16,9	23,0	20,1	0,2	0,6	14,5	0,4	24,4	99
			385	10,1	16,3	19,0	30,4	16,3	0,2	0,2	9,1	0,1	24,9	99
			407	16,5	28,9	23,4	36,2	11,8	0,1	0,2	8,2	0,1	20,2	100

-----

## REVENDICATIONS

1. Un procédé de préparation d'acide acrylique à partir de propane, caractérisé en ce que l'on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi qu'éventuellement un gaz inert et/ou de l'oxygène moléculaire, sur un catalyseur conférant une bonne sélectivité, constitué d'une phase cristalline de catalyseur :

soit de formule (I) ou (I') :



dans laquelle

a est compris entre 0,1 et 2 bornes incluses ;

a' est compris entre 0,1 et 2 bornes incluses ;

b est compris entre 0 et 1 bornes incluses ;

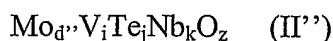
15 c est compris entre 0 et 0,2 bornes incluses ;

x et y représentent la quantité d'oxygène liée aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

et correspond à une structure de maille hexagonale dont le spectre de diffraction X, angles de diffraction ( $2\theta$ ) mesurés au moyen des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre comme source de rayons X, avec un pas de  $0,02^\circ$ , présente un pic à l'angle de diffraction  $28,2^\circ$  et des paramètres de maille  $a = 0,729 (\pm 0,02) \text{ nm} \times p$ , p étant un entier de 1 à 4 ;  $c = 0,400 (\pm 0,01) \text{ nm} \times q$ , q étant un entier de 1 à 2 ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,

25 soit de structure monoclinique  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  ou  $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$ , associée à une phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane.

2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane est constituée d'oxydes mixtes métalliques de formules (II), (II') ou (II'') :



d, d' et d'' sont compris entre 0,93 et 1 bornes incluses ;

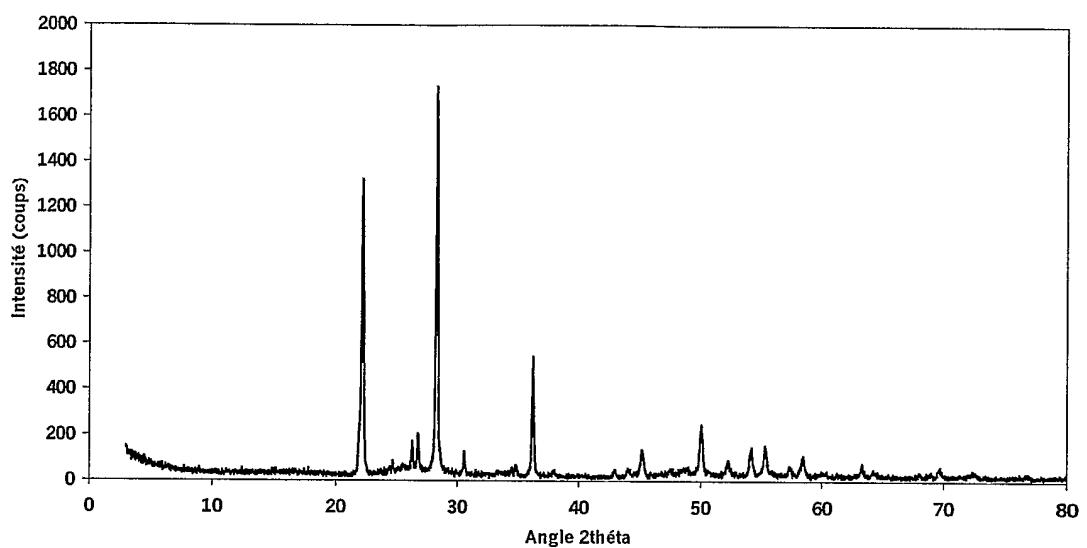
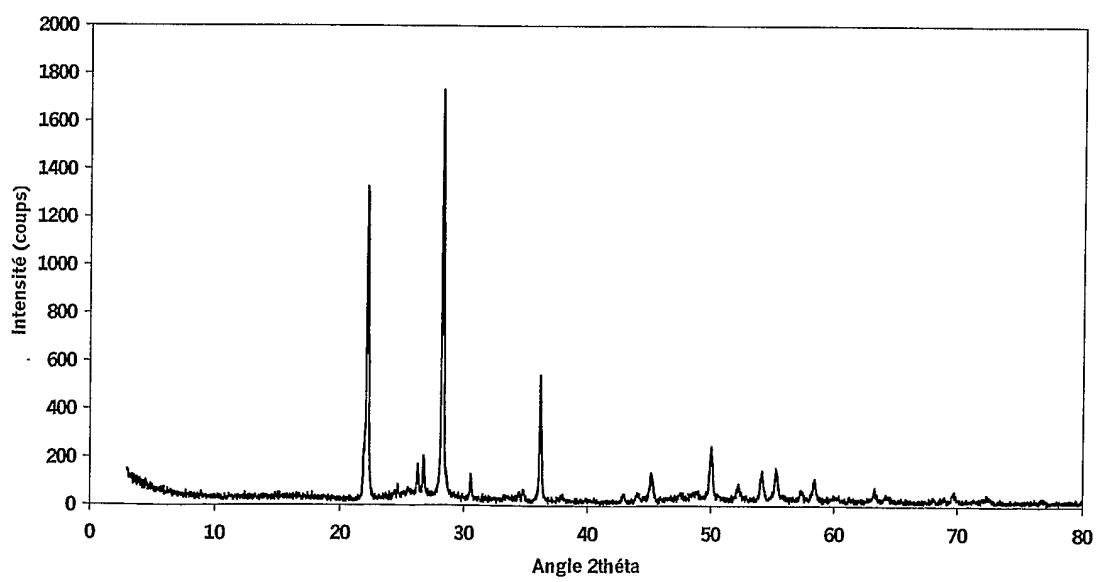
- e est compris entre 0,05 et 1 bornes incluses ;  
f est compris entre 0 et 0,5 bornes incluses ;  
g est compris entre 0,05 et 0,3 bornes incluses ;  
h est compris entre 0,01 et 0,2 bornes incluses ;  
5 i est compris entre 0 et 0,5 bornes incluses ;  
j est compris entre 0,05 et 0,3 bornes incluses ;  
k est compris entre 0,01 et 0,2 bornes incluses ;  
v, w et z représentent la quantité d'oxygène liée aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,
- 10 étant entendu que le produit de formule (II') possède soit une structure de maille hexagonale dans laquelle le spectre de diffraction X présente un pic à l'angle de diffraction 28,2°, et des paramètres de maille  $a = 0,729 (\pm 0,02) \text{ nm} \times p$ , p étant un entier de 1 à 4 ;  $c = 0,400 (\pm 0,01) \text{ nm} \times q$ , q étant un entier de 1 à 2 ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , soit possède une structure de maille orthorhombique dans laquelle le spectre de diffraction X, présente un pic à l'angle de diffraction 27,3° et des paramètres de maille  $a = 2,68 (\pm 0,04) \text{ nm}$  ;  $b = 2,12 (\pm 0,04) \text{ nm}$  ;  $c = 0,401 (\pm 0,006) \text{ nm} \times q'$ , q' étant un entier de 1 à 2 ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , et étant entendu que le produit de formule (II'') est de structure de maille orthorhombique et présente également un pic de diffraction X à l'angle de diffraction 27,3° et des paramètres de maille  $a = 2,68 (\pm 0,04) \text{ nm}$  ;  $b = 2,12 (\pm 0,04) \text{ nm}$  ;  $c = 0,401 (\pm 0,006) \text{ nm} \times q'$ , q' étant un entier de 1 à 2 ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .
- 15 3. Un procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi qu'éventuellement un gaz inerte et/ou de l'oxygène moléculaire, sur un catalyseur conférant une bonne sélectivité de formule (I) ou (I') définies dans la revendication 1, ou de structure monoclinique  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  ou  $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$  associée à une phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane à raison de 90/10 à 15/85 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane.
- 20 4. Un procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi qu'éventuellement un gaz inerte et/ou de l'oxygène moléculaire, sur un catalyseur conférant une bonne sélectivité de formule (I) ou (I') définies dans la revendication 1, ou de structure monoclinique  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  ou  $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$  associée à une phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane à raison de 90/10 à 50/50 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane.
- 25
- 30
- 35

5. Un procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi qu'éventuellement un gaz inert et/ou de l'oxygène moléculaire, sur un catalyseur conférant une bonne sélectivité de formule (I) ou (I') définies dans la revendication 1, ou de structure monoclinique  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  ou  $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$  associée à une phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane à raison de 70/30 à 50/50 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane.
10. Un procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, lorsque l'on opère en présence d'oxygène moléculaire, le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur ou égal à 0,3.
15. Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur ou égal à 0,5.
20. Un procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel les proportions molaires des constituants du mélange gazeux de départ sont :  
propane/O<sub>2</sub>/gaz inert/H<sub>2</sub>O (vapeur) = 1/0,05-3/1-10/1-10.
25. Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les proportions molaires des constituants du mélange gazeux de départ sont :  
propane/O<sub>2</sub>/gaz inert/H<sub>2</sub>O (vapeur) = 1/0,05-2/1-10/1-10.
10. Association des catalyseurs constitués d'une phase cristalline de catalyseur de formule (I) ou (I') définies dans la revendication 1, ou  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$   $\text{Te}_{0,2}\text{MoO}_x$  et d'une phase cristalline de catalyseur capable d'activer le propane de formules (II), (II') ou (II'') définies dans la revendication 2.
11. Association selon la revendication 10 caractérisée en ce qu'elle s'effectue à raison de 90/10 à 15/85 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane.
30. Association selon l'une des revendications 10 ou 11 caractérisée en ce qu'elle s'effectue à raison de 90/10 à 50/50 en poids par rapport au mélange total, du catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane.
13. Association selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisée en ce qu'elle s'effectue à raison de 70/30 à 50/50 en poids par rapport au mélange total, du

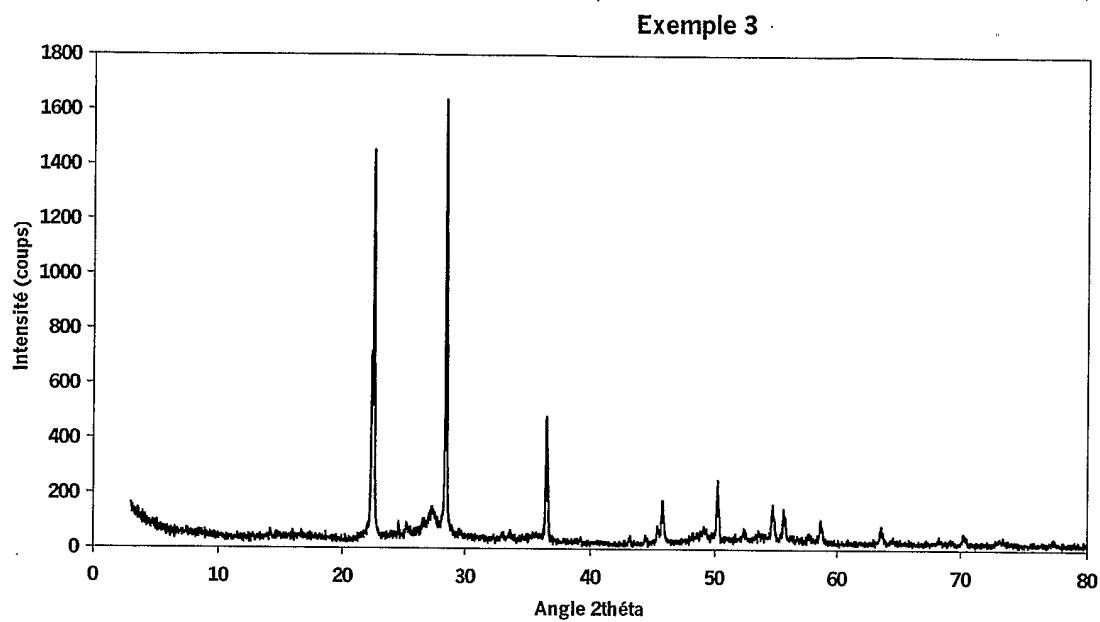
catalyseur conférant une bonne sélectivité / catalyseur capable d'activer le propane.

14. Utilisation d'une association de catalyseurs selon l'une des revendications 10 à 13, pour la préparation d'acide acrylique à partir du propane.

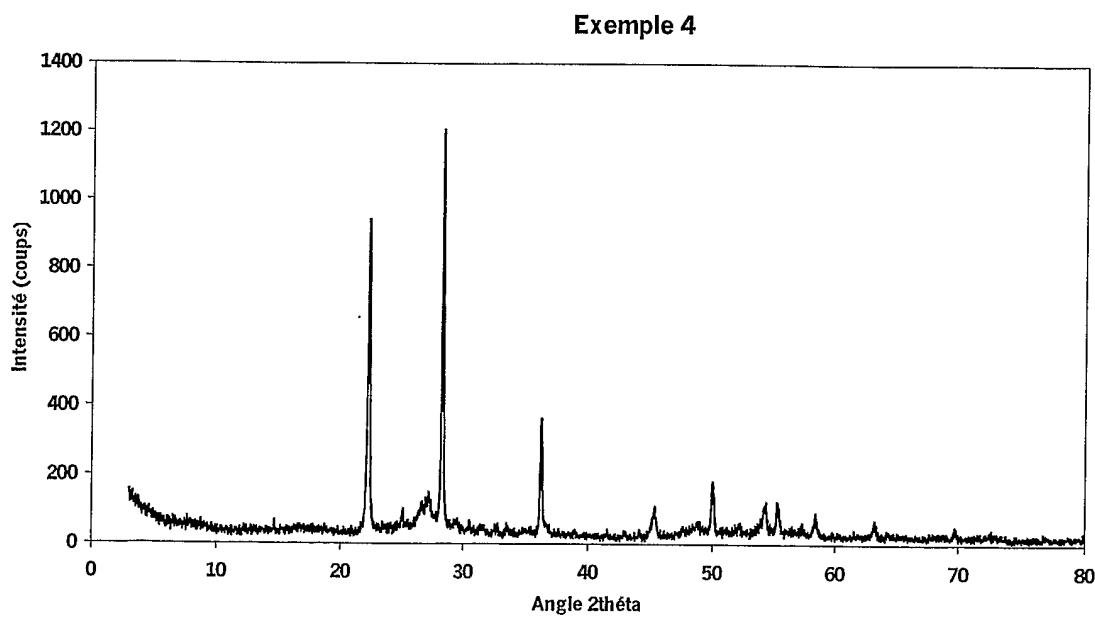
1/6

**Figure 1****Exemple 1****Figure 2****Exemple 2**

2/6

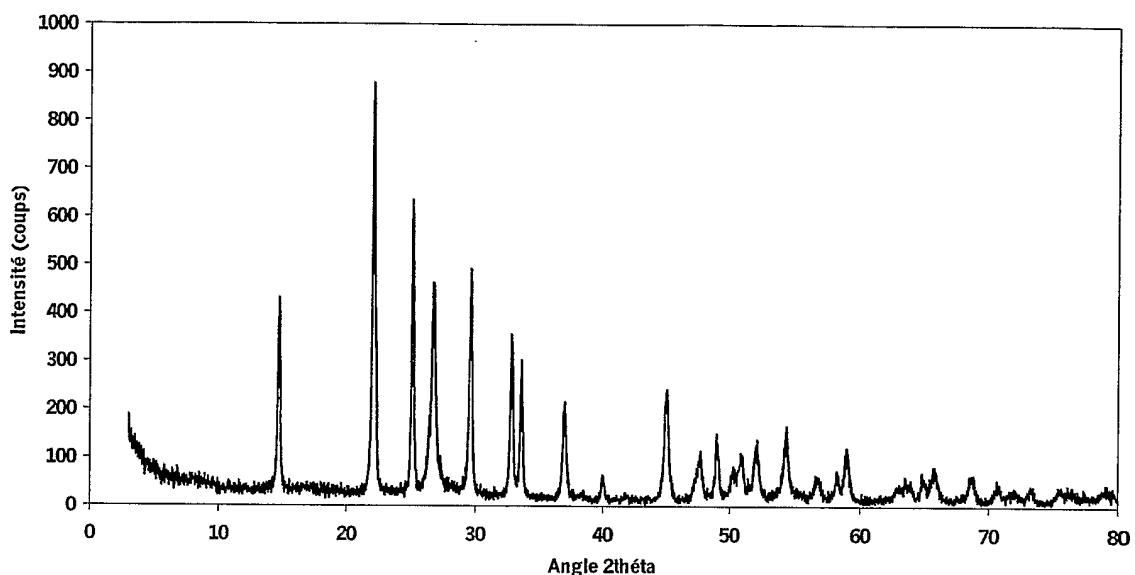
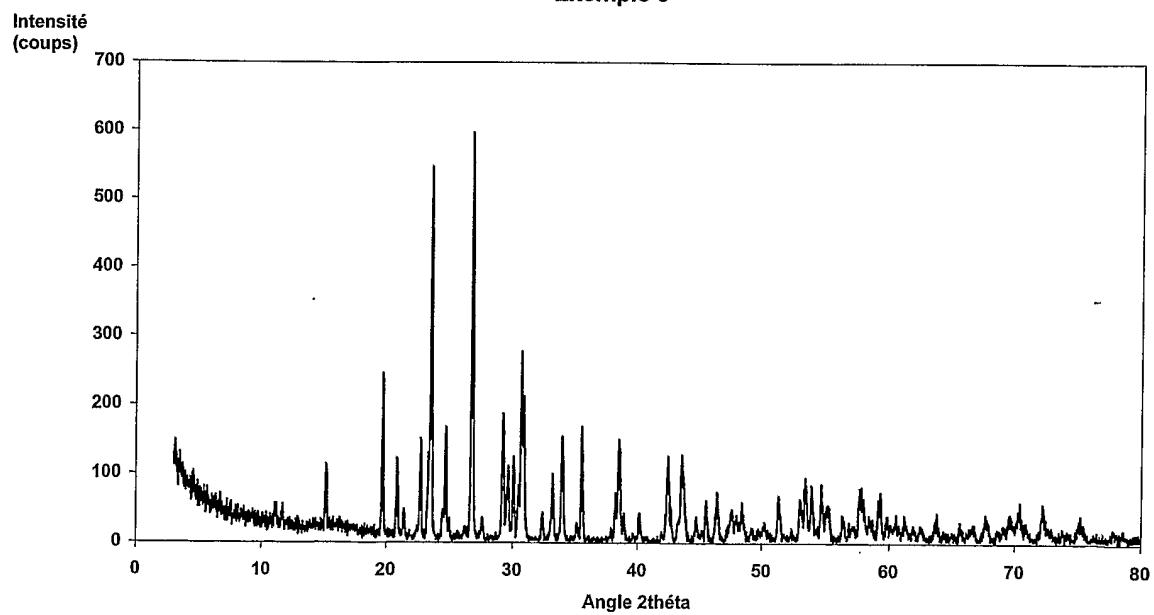
**Figure 3**

5

**Figure 4**

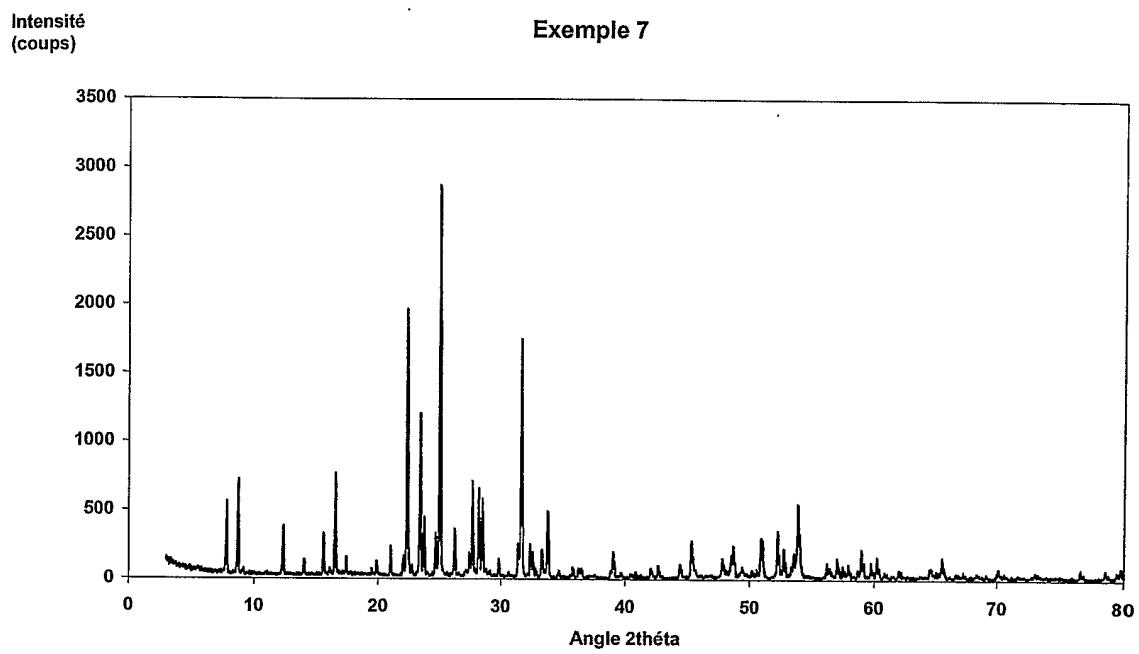
3/6

5

**Figure 5****Exemple 5****Figure 6****Exemple 6**

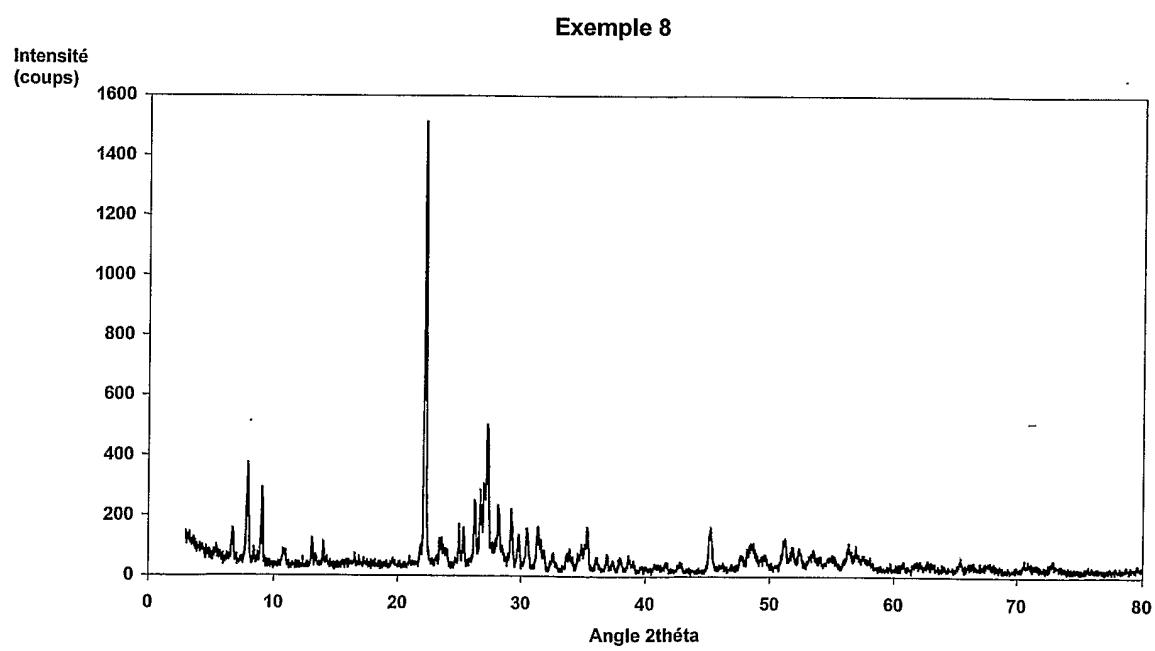
4/6

Figure 7

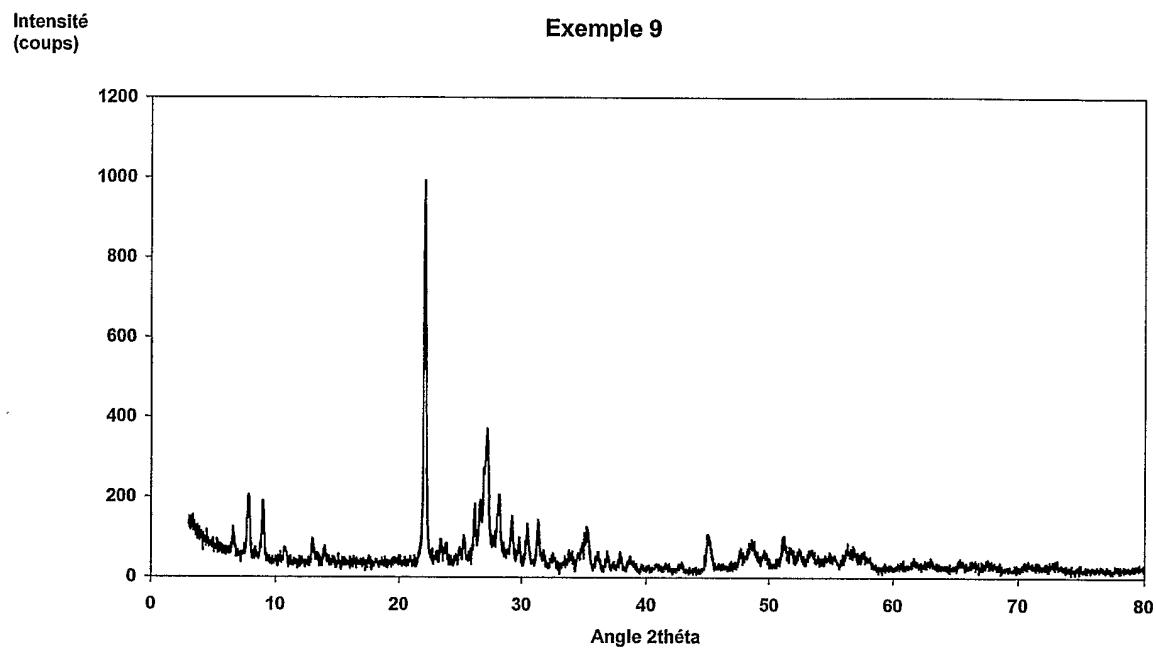


5

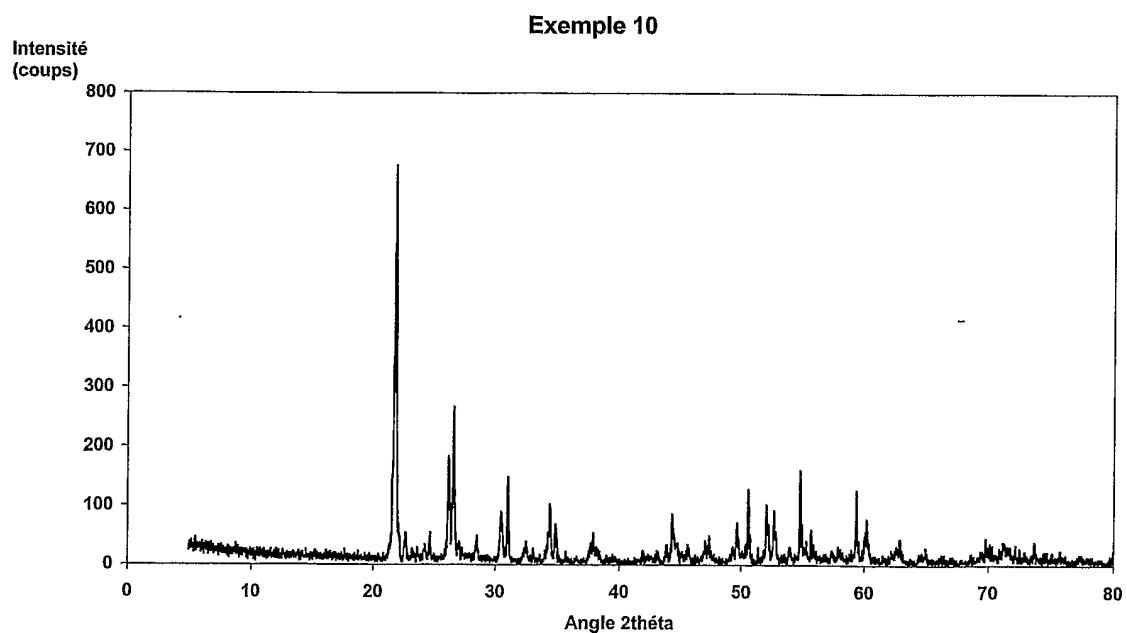
Figure 8



5/6

**Figure 9**

5

**Figure 10**

5

6/6

Figure 11

### Schéma du réacteur en Pyrex et du système de condensation

