

(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
6 mars 2014 (06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/033413 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 29/60 (2006.01) C07C 51/25 (2006.01)
C07C 33/03 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)
C07C 45/66 (2006.01) C07C 45/38 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2013/052014

(22) Date de dépôt international :

2 septembre 2013 (02.09.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1258178 3 septembre 2012 (03.09.2012) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur : **DUBOIS, Jean-Luc**; 190 Rue du Coteau, F-69390 Millery (FR).

(74) Mandataire : **BONNEL, Claudine**; Arkema France, DRD - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING METHACROLEIN AND/OR METHACRYLIC ACID

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE METHACROLEINE ET/OU D'ACIDE METHACRYLIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a method for the synthesis of methacrolein and/or methacrylic acid, consisting of: a first step in which a charge comprising a compound having formula R-CH(CH₃)-CH₂OH, wherein R is either CH₂OH (2- methyl-1,3-propanediol) or CHO (3-hydroxy-2-methyl-propanaldehyde), is subjected to a dehydration reaction, optionally in the presence of a dehydration catalyst; and a second step in which the effluent from the first step is subjected to an oxidation reaction in the presence of an oxidation catalyst, producing methacrolein and/or methacrylic acid. The method of the invention uses, as a raw material, a by-product or an intermediate product from the synthesis of butanediol-1,4 by means of hydroformylation of allyl alcohol.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un procédé de synthèse de méthacroléine et/ou de l'acide méthacrylique consistant dans une première étape à soumettre une charge comprenant un composé de formule R-CH(CH₃)-CH₂OH où R est soit CH₂OH (2- méthyle-1,3-propanediol), soit CHO (3-hydroxy-2-méthyle-propanaldéhyde) à une réaction de déshydratation, éventuellement en présence d'un catalyseur de déshydratation, puis dans une deuxième étape à soumettre l'effluent de première étape à une réaction d'oxydation en présence d'un catalyseur d'oxydation conduisant à la méthacroléine et/ou l'acide méthacrylique. Le procédé selon l'invention utilise comme matière première un co-produit ou un produit intermédiaire du procédé de synthèse du butanediol-1,4 par hydroformylation de l'alcool allylique.



WO 2014/033413 A1

PROCEDE DE PRODUCTION DE METHACROLEINE ET/OU D'ACIDE METHACRYLIQUE

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de méthacroléine et/ou d'acide méthacrylique à partir de 2-méthyle-1,3-propanediol.

Les procédés de synthèse de l'acide méthacrylique, connus depuis plus d'un siècle, ont à l'origine utilisé comme matière première des composés de type cyanohydrine. Tout d'abord on a utilisé le cyanohydrine d'éthylène (2-cyano-éthanol de formule $\text{CN-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), puis ensuite le cyanohydrine d'acétone (2-cyano-2-propanol de formule $\text{CH}_3\text{-C(CN)OH-CH}_3$ également dénommé acétone-cyanohydrine) qui constitue le procédé conventionnel dans le domaine.

Pour la description de ce procédé on peut se reporter aux Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J 6400 1-6. Après la synthèse de l'acétone cyanhydrine par réaction de l'acétone sur le cyanure d'hydrogène, on fait réagir celle-ci avec de l'acide sulfurique, ce qui donne lieu par une réaction fortement exothermique, à la formation d' α -oxyisobutyramide monosulfate, qui se transforme en méthacrylamide sulfurique. Ce dernier est ensuite hydrolysé pour former l'acide méthacrylique.

Dans une autre forme du procédé via l'acétone-cyanhydrine, illustrée par le brevet EP 407 811, on hydrate celle-ci en α -hydroxyisobutyramide $[(\text{H}_3\text{C})(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C-CO-NH}_2]$, lequel, réagissant avec du formiate de méthyle $[\text{HCOOCH}_3]$, produit l' α -hydroxyisobutyrate de méthyle $[(\text{H}_3\text{C})(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3]$ qui est déshydraté en méthacrylate de méthyle conduisant par hydrolyse à l'acide méthacrylique.

L'acide méthacrylique peut également être obtenu en transitant par la méthacroléine comme produit intermédiaire qui est oxydé en acide méthacrylique.

La méthacroléine peut provenir de l'oxydation de l'isobutylène (demandes de brevet EP 1 994 978 et EP 1 995 231). Elle peut également être obtenue à partir de propylène soumis à une hydroformylation en présence d'hydrogène et de monoxyde de carbone pour former l'isobutyraldéhyde précurseur de la méthacroléine (brevet GB 2 094 782). Elle peut être également obtenue par décomposition de la base de Mannich du propionaldéhyde, du formaldéhyde ou de la diméthylamine. Enfin, il est proposé dans le brevet français FR 2137827, de synthétiser la méthacroléine à partir de 2-méthylène-1,3-propanediol.

Il a été également proposé dans le brevet US 2,811,545 d'utiliser comme matière première l'isobutane du gaz naturel. L'isobutane est dans une première étape oxydé en isobutylène glycol de formule $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)\text{OH-CH}_2\text{OH}$. Dans une deuxième étape l'isobutylène glycol est oxydé pour conduire à l'acide 2-hydroxyisobutyrique $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)\text{OH-COOH}$ (ou acide 2-hydroxy-2-méthyle-propionique) qui, dans une troisième étape est déshydraté en acide méthacrylique.

Très récemment, il a été proposé une nouvelle voie de synthèse de l'acide méthacrylique utilisant comme matière première le 2-méthyle-1,3-propanediol. Un article de Sang-Hyun Pyo et al. a été publié le 20 avril 2012 sur le web par la « Royal Society of Chemistry » intitulé « A new route for the synthesis of methacrylic acid from 2-méthyle-1,3-propanediol by integrating biotransformation and catalytic dehydration ». Dans cet article, les auteurs décrivent un procédé dans lequel dans une première étape le 2-méthyle-1,3-propanediol est oxydé par bio-conversion en acide 3-hydroxy-2-méthyle-propionique, via l'aldéhyde 3-hydroxy-2-méthyle-propionique en présence d'un microorganisme constitué de cellules « *Gluconobacter oxydans* » porteur d'enzymes alcool déshydrogénase (ADH) et aldéhyde déshydrogénase (ALDH). Dans la seconde étape l'acide 3-hydroxy-2-méthyle-propionique est déshydraté en acide méthacrylique en présence d'un catalyseur dioxyde de titane.

La présente invention a pour objet de proposer un nouveau procédé de synthèse de l'acide méthacrylique en utilisant comme matière première le 2-méthyl-1,3-propanediol ou le 3-hydroxy-2-méthyl-propanal (dénommé aussi 3-hydroxy-2-méthyl-propanaldéhyde) qui sont respectivement, entre autres, un co-produit ou un produit intermédiaire dans le procédé de synthèse du butanediol-1,4 par hydroformylation de l'alcool allylique. Le 2-méthyl-1,3-propanediol, (CAS 2163-42-0, MW 90,12) est un diol saturé ramifié et ne correspond pas au 2-méthylène-1,3-propane diol, insaturé, (CAS 3513-81-3, MW 88) utilisé dans l'art antérieur pour synthétiser la méthacroléine.

Ce type de procédé doit, pour passer au stade industriel, pouvoir être mis en œuvre dans des conditions opératoires classiques. Il se distingue des procédés usuels par l'utilisation d'une matière première différente et naturellement par un schéma réactionnel différent. Par ailleurs, ce nouveau procédé permet de s'affranchir de l'étape de bioconversion décrite ci-dessus qui pose de délicats problèmes dès lors que l'on recherche des productions industrielles. En effet, l'étape de bioconversion nécessite des investissements spécifiques et en outre conduit à un sel en raison du pH de la fermentation voisin de 7, qu'il convient ensuite de reconvertir en acide, généralement

en utilisant de l'acide sulfurique ou chlorhydrique – générant ainsi stœchiométriquement autant de sel que d'acide hydroxyisobutyrique - pour obtenir l'acide qui doit encore être déshydraté dans une installation spécifique utilisant un catalyseur hétérogène.

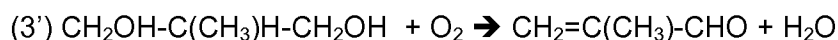
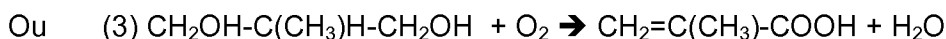
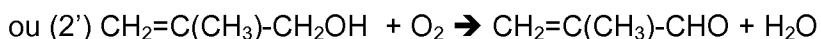
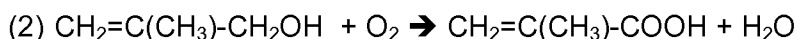
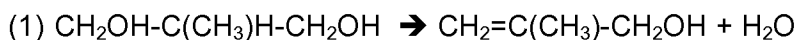
Le nouveau procédé proposé permet de combiner en une seule installation industrielle, sans génération de sels inorganiques, une réaction de déshydratation et une réaction d'oxydation. On peut effectuer ces réactions en un seul réacteur à deux étages ou deux réacteurs consécutifs. Le procédé de l'invention se distingue de celui du brevet US 2,811,545 du fait d'une matière première différente, du choix de l'oxydant utilisé ainsi que de l'ordre des étapes, oxydation puis déshydratation dans le cas du brevet US 2,811,545.

La réaction de déshydratation peut être réalisée en l'absence de catalyseur, ainsi le procédé de l'invention peut consister également en un procédé en une seule étape, par réaction d'oxydéshydratation conduisant directement à l'acide méthacrylique et pouvant être mise en œuvre dans un seul réacteur.

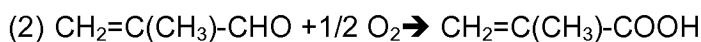
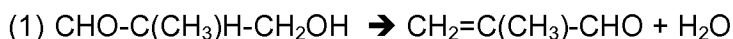
La réaction d'oxydation du produit déshydraté conduit à la formation d'acide méthacrylique, mais alternativement, la réaction d'oxydation peut conduire à une autre forme oxydée, à savoir à la méthacroléine. Le procédé selon l'invention peut consister alors en un procédé de synthèse de méthacroléine par réaction de déshydratation suivie d'une étape d'oxydation, ou dans le cas précédent où la déshydratation est effectuée en l'absence de catalyseur, par réaction d'oxydéshydratation.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de synthèse de méthacroléine et/ou de l'acide méthacrylique consistant dans une première étape à soumettre une charge comprenant un composé de formule $R-CH(CH_3)-CH_2OH$ où R est soit CH_2OH (2-méthyle-1,3-propanediol), soit CHO (3-hydroxy-2-méthyle-propanaldéhyde) à une réaction de déshydratation, éventuellement en présence d'un catalyseur de déshydratation, puis dans une deuxième étape à soumettre l'effluent de première étape à une réaction d'oxydation en présence d'un catalyseur d'oxydation conduisant à la méthacroléine et/ou l'acide méthacrylique.

Les différents schémas réactionnels peuvent se résumer comme suit, selon que le produit réactif est le 2-méthyle-1,3-propanediol, ou le 3-hydroxy-2-méthyle-propanaldéhyde :



Ou



Les conditions opératoires du procédé sont les suivantes :

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'étape 1 de déshydratation est conduite à une température T telle que $200 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$, de préférence comprise entre 250 et 320°C , et sous une pression comprise entre $0,5$ et 5 bars absolus, de préférence entre $1,5$ et $3,5$ bars absolus en présence d'un catalyseur solide de type acide. De préférence, le flux réactif contient de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, et un gaz inerte tel que CO_2 ou N_2 . La teneur en oxygène dans le flux réactif peut aller de 0 à 20% molaire, de préférence de 0 à 10% molaire. On utilise de préférence le 2-méthyl-1,3-propane diol (MPDO) sous forme de solution aqueuse de concentration pouvant aller de 5% à 100% en masse, par exemple une solution aqueuse de 10% à 50% en masse de MPDO.

On entend par catalyseur solide de type acide, un solide constitué d'un matériau poreux insoluble dans le milieu réactionnel présentant une surface spécifique supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$ et présentant peu de sites basiques de surface de telle sorte que le catalyseur solide de type acide présente une adsorption inférieure à 20 micromole SO_2/g .

Le catalyseur sera généralement fabriqué à partir d'un matériau solide essentiellement acide, pouvant le cas échéant comporter des sites basiques dus par exemple à des impuretés de surface.

Il pourra également être fabriqué à partir d'un matériau solide amphotère comportant à la fois des sites acides et basiques, et même également à partir d'un matériau solide basique. Dans ces deux derniers cas, les matériaux seront traités de manière à minimiser (limiter) la quantité de sites basiques de surface.

Il est clair que l'homme de l'art serait dissuadé de choisir dans le processus de déshydratation utilisé dans le procédé de l'invention ces deux derniers types de matériaux comme catalyseur sans modifications préalables.

Afin d'obtenir cette élimination partielle ou totale des sites basiques, on soumettra le matériau solide amphotère ou basique à des cycles (contact avec des solutions de précurseurs acides – neutralisation acide base)/séchage/calcination préalablement à la mise en œuvre du catalyseur dans le procédé et également, le cas échéant, au cours de la régénération du catalyseur.

La basicité d'un matériau peut être liée à sa composition, par exemple sa structure cristalline ou à des défauts de surface tels la présence d'impuretés comme les métaux alcalins ou alcalino-terreux.

La présence de sites basiques et leurs quantités peuvent être déterminées par toute méthode connue, par exemple par adsorption d'un composé acide tel que CO_2 ou SO_2 et par des mesures micro-calorimétriques de l'énergie d'adsorption. La présence de sites acides et leurs quantités peuvent quant à elles être mesurées par adsorption d'un composé basique tel que l'ammoniac par exemple.

A titre d'exemples de matériaux basiques ou amphotères utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer les oxydes mixtes tels que l'oxyde de zirconium/lanthane, les hydroxydes métalliques tels que l'hydroxyapatite ou les hydroxydes lamellaires tels que les hydrotalcites. En utilisant la méthode par adsorption de SO_2 , les matériaux considérés comme basiques ou amphotères sont ceux atteignant une adsorption supérieure à 20 micromoles SO_2/g .

Lorsque le matériau utilisé est un acide mais présentant des sites basiques (solides amphotères ou acides avec des impuretés basiques), l'acidité peut être mesurée par adsorption de NH_3 ou par la méthode de mesure de l'acidité de Hammett.

Les matériaux amphotères ou basiques, modifiés par imprégnation de composés acides, neutralisant tout ou partie de la contribution basique du matériau solide, qui conviennent sont des matériaux homogènes ou multiphasés, insolubles dans le milieu réactionnel qui présentent une adsorption inférieure à 20 micromole SO_2/g , une adsorption d'ammoniac supérieure à 20 micromoles de NH_3/g et de préférence supérieure à 100 micromoles/g de NH_3/g , ou ont une acidité de Hammett, notée H_0 ,

Comme indiqué dans le brevet US 5,387,720 qui fait référence à l'article de K. Tanabe et al dans "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol 51, 1989, chap 1 et 2, l'acidité de Hammett est déterminée par titration amine à l'aide d'indicateurs ou par adsorption d'une base en phase gazeuse.

Les matériaux à la base de ces catalyseurs peuvent être choisis parmi des matériaux siliceux naturels ou de synthèse acides, les zéolithes acides, des supports minéraux, tels que des oxydes, recouverts par des acides inorganiques, mono, di, tri ou polyacides, des oxydes ou oxydes mixtes, souvent basiques ou amphotères, qui peuvent aussi être recouverts par des acides inorganiques, mono, di, tri ou polyacides ou encore (de préférence), des hétéro-polyacides ou sels d'hétéro-polyacides solides catalyseurs massiques hétéro-polyacides qui peuvent eux même être déposés sur des supports.

Ces catalyseurs pourront être constitués par un sel d'hétéropolyacide dans lequel des protons dudit hétéropolyacide sont échangés avec au moins un cation choisi parmi les éléments appartenant aux Groupes 1 à 16 de la Classification Périodique des Eléments, ces sels d'hétéropolyacide contenant au moins un élément choisi parmi le groupe comprenant W, Mo et V.

Parmi les oxydes mixtes, on peut citer particulièrement ceux à base de fer et de phosphore, ceux à base de vanadium et de phosphore, ceux à base d'aluminium et de phosphore, de bore et de phosphore, de phosphore ou silicium et tungstène et ceux à base de césium, phosphore et tungstène.

Les catalyseurs pourront notamment être choisis parmi les zéolithes, les composites Nafion® (à base d'acide sulfonique de polymères fluorés), les alumines chlorées, les acides et sels d'acides phosphotungstiques et/ou silicotungstiques, et différents solides de type oxydes métalliques tels que oxyde de tantale Ta_2O_5 , oxyde de niobium Nb_2O_5 , alumine Al_2O_3 , oxyde de titane TiO_2 , zircone ZrO_2 , oxyde d'étain SnO_2 , silice SiO_2 ou silico-aluminate $SiO_2-Al_2O_3$, imprégnés de fonctions acides telles que borate BO_3 , sulfate SO_4 , tungstate WO_3 , phosphate PO_4 , silicate SiO_2 ou molybdate MoO_3 ou un mélange de ces composés.

Les catalyseurs précédents peuvent comprendre en outre un promoteur métallique tel que Au, Ag, Cu, Pt, Rh, Pd, Ru, Sm, Ce, Yt, Sc, La, Zn, Mg, Fe, Co, Ni.

Les catalyseurs préférés sont les zircons phosphatées, les zircons tungstées, les zircons silicées, les oxydes de titane, de zirconium, d'aluminium ou d'étain imprégnés de tungstate, silicotungstate ou phosphotungstate, les alumines ou silices phosphatées, les hétéropolyacides ou sels d'hétéropolyacides, les phosphates de fer et les phosphates de fer comprenant un promoteur, les oxydes mixtes vanadium-phosphore.

L'étape 2 d'oxydation est conduite en phase gazeuse en utilisant l'oxygène comme agent oxydant à une température comprise entre 200°C et 500°C, de préférence entre 200 et 350 °C, sous une pression comprise entre 0,5 et 10 bars absolus, de préférence entre 0,5 et 5 bars absolus, de manière plus préférée entre 1 et 3 bars, et en présence de catalyseurs d'oxydation solides, notamment en présence de catalyseurs solides contenant Mo comme élément actif principal.

Les catalyseurs d'oxydation utilisables dans le procédé de l'invention comprendront le molybdène et au moins un élément choisi parmi P, Si, W, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sb, Ag, As, Ge, B, Bi, La, Ba, Sb, Te Ce, Pb, choisis dans le groupe constitué par les oxydes mixtes contenant le molybdène et les hétéropolyacides contenant le molybdène.

Ces catalyseurs peuvent être représentés par la formule générale suivante.



dans laquelle

A est au moins un cation choisi parmi les éléments des Groupes 1 à 16 de la Classification Périodique des Eléments et les lanthanides, de préférence un cation d'un métal alcalin tel que Cs, Rb ou K,

X est P ou Si et de préférence P

Z est au moins un élément choisi dans le groupe comprenant par W, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn, Ag, As, Ge, B, Bi, La, Ba, Sb, Te, Ce and Pb et de préférence Cu, Fe, Bi, Co, Ni, W, V, Cr, Sb, Mn, Ce,

O est l'oxygène

a, b, c et d sont des indices constitués de nombres entiers ou décimaux satisfaisant

aux plages suivantes

$0 \leq a \leq 9$ et de préférence $0 < a \leq 9$

$0 \leq b \leq 2$ et de préférence $0,1 \leq b \leq 1,5$

$0 < c \leq 12$ et de préférence $5 < c \leq 12$

$0 \leq d \leq 12$ et de préférence $0 < d \leq 4$

tel que $a + b + d > 0$, et e est un nombre déterminé par le degré total d'oxydation des éléments.

Le catalyseur utilisé lors de cette étape d'oxydation pourra être un catalyseur du type Fe-Mo-O dopé ou non utilisé généralement lors de l'oxydation du méthanol en formaldéhyde. Des exemples des catalyseurs molybdate de fer (Fe-Mo-O) sont décrits dans *Catalysis Review, Vol 47 (2004), pp 125-174*. Ces catalyseurs sont disponibles commercialement. Par exemple Süd Chemie fournit plusieurs grades de ces catalyseurs sous la marque FAMAX®: FAMAX J5, FAMAX MS, FAMAX HS, FAMAX TH.

On pourrait éventuellement utiliser les catalyseurs d'oxydation du propylène tels que décrits dans les brevets EP 900774, EP 1125911, EP 1987877, EP1074938, US 6,268,529 et US 4,837,940. Le catalyseur comprend alors le molybdène et au moins un élément choisi parmi P, Si, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Bi, Sb, Ce.

Des exemples de catalyseurs particulièrement efficaces sont des oxydes mixtes et des sels d'hétéropolyacide les uns et les autres basés sur FeMo, CsPMo, CsPWWo.

Les catalyseurs solides utilisables dans cette étape du procédé peuvent être préparés à partir de techniques bien connues de l'homme de l'art, par exemple celles décrites dans la demande WO 09/128555 (hétéropolyacides) ou dans "*Catalysis Review, Vol 47 (2004), pp 125-174*" et les références s'y rapportant.

Le constituant solide du catalyseur ainsi obtenu est généralement ensuite soumis à calcination avant d'être mis en œuvre dans le procédé.

La calcination peut être réalisée dans l'air ou sous gaz inerte tel que l'azote, l'hélium et l'argon ou sous atmosphère mixte d'oxygène et d'un gaz inerte. Cette calcination est habituellement conduite dans un four tel que qu'un four à mouffle, un four tournant ou un four à lit fluidisé.

La température de combustion est généralement comprise entre 150 et 900°C de préférence entre 200 et 800°C et de façon plus préférée entre 200 et 600°C. La durée de la calcination est généralement comprise entre 0,5 et 10 h.

Les catalyseurs d'oxydation peuvent être sous forme massique et utilisés dans ce cas sans support.

Les catalyseurs peuvent aussi être déposés sur un support inactif dont la quantité représente de 30 à 90% et de préférence au moins 50 % du poids total du catalyseur.

Il est possible d'utiliser comme support tout matériau tel que la silice, l'alumine, la magnésie, l'oxyde de titane, la zircone, le carbure de silicium, les silicates, les terres de diatomées, les borates ou carbonates à condition que les matériaux soient stables aux conditions opératoires auxquelles les catalyseurs sont soumis.

Le catalyseur massique ou le catalyseur supporté peut être sous forme de granulé ou de poudre et se présenter sous une forme quelconque telle que sphère, grain, cylindres creux trilobe et quadrilobe, ainsi que sous la forme de cylindres, extrudés ou comprimés éventuellement en utilisant un agent de pastillage.

La taille des particules sera par exemple de 0,1 à 10 mm pour une utilisation dans un lit fixe et de moins de 1 mm pour un lit fluidisé.

De préférence, on utilise des catalyseurs supportés pour la seconde étape du procédé selon l'invention.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la réaction de déshydratation du 2-méthyl-1,3-propane diol est conduite en l'absence de catalyseur de déshydratation, l'étape 2 d'oxydation constitue alors directement une étape d'oxydéshydratation. Il est alors possible d'obtenir l'acide méthacrylique dans un seul réacteur à partir d'un flux réactif comprenant du 2-méthyl-1,3-propane diol, de l'oxygène, et éventuellement un gas inerte, en présence d'un catalyseur d'oxydation tel que décrit précédemment.

En alternative, le procédé selon l'invention est mis en œuvre avec un catalyseur d'oxydation conduisant à la forme oxydée méthacroléine. De tels catalyseurs, répondent à la formule générale représentée précédemment et peuvent être sélectionnés par exemple parmi les catalyseurs actifs d'oxydation du propylène en acroléine.

Les conditions décrites ci-dessus, relatives au 2-méthyl,1-3 propane diol, s'appliquent à l'utilisation du 3-hydroxy-2-méthyl-propanaldéhyde comme matière première pour conduire à la méthacroléine et/ou l'acide méthacrylique.

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

Exemple 1 : Fabrication d'acide méthacrylique à partir de 2-méthyl-1,3-propanediol.

Les catalyseurs utilisés dans cet exemple sont les suivants :

- Pour la première étape, on utilise une zircone tungstée (90,7% ZrO_2 – 9,3% WO_3) de Daiichi Kigenso (référence du fournisseur H1417). Le catalyseur possède une perte au feu à 1000°C de 1,75% et une surface spécifique de 47,4 m^2/g (BET, 1 point).
- Le catalyseur de l'étape 2 est préparé selon la méthode décrite ci-après :

Dans 1000 ml d'eau désionisée, on ajoute 167 g d'oxyde de molybdène, 7,37 g de pentoxyde de vanadium et 14,675 g d'acide phosphorique à 85 %, et la solution est chauffée à reflux (90 – 100 °C) pendant 5 heures, pour obtenir une solution limpide rouge foncé.

Ensuite, on ajoute 5,06 g de trioxyde d'antimoine et on poursuit le chauffage à reflux à 90 – 100 °C pendant 2 heures pour obtenir la dissolution du trioxyde d'antimoine. Il se produit au cours de cette étape une succession de réactions rédox, au cours desquelles les états d'oxydation des différents éléments s'ajustent mutuellement. On opère en atmosphère inerte d'azote. La solution obtenue est d'un bleu très foncé.

Ensuite, la solution est refroidie à température ambiante. On ajoute à la solution obtenue une solution d'acétate de césium contenant 11,11 g d'acétate de Cs dans 120 ml d'eau pure et une solution de 12,85 g d'acétate d'ammonium dans 120 ml d'eau pure en maintenant une agitation vigoureuse. Une suspension se forme, à laquelle on ajoute une solution contenant 9,25 g d'acétate cuivrique dans 140 ml d'eau pure. La suspension résultante est laissée en maturation pendant 1 heure à température ambiante sous agitation. Elle prend une coloration bleu-vert.

Finalement, l'eau est évaporée au bain marie pour obtenir un solide, qui sera calciné sous flux d'air à 310 °C pendant 5 heures. Le solide obtenu a la composition molaire Mo/V/P/Cu/Sb/Cs suivante : 10/ 0,7/ 1,1/ 0,4/ 0,3/ 0,5.

Les mesures de l'acidité et de la basicité du catalyseur ont été réalisées par adsorption de SO₂ (basicité) et de NH₃ (acidité) et par les mesures micro-calorimétriques de l'énergie d'adsorption. Les conditions opératoires étaient les suivantes.

Les essais ont été menés à 150°C dans un calorimètre (C80 de Setaram) relié à un appareil volumétrique conventionnel équipé d'un manomètre capacitif Barocel pour les mesures de pression. Les échantillons ont été prétraités dans une cellule en quartz par chauffage pendant une nuit sous vide à 300°C. Cette température a été atteinte par augmentation de température au rythme de 1°C/min. Les chaleurs différentielles d'adsorption ont été mesurées comme en fonction du taux de recouvrement par envoi répétitif de petites doses des gaz respectifs sur l'échantillon jusqu'à ce qu'une pression d'équilibre de 67 Pa environ soit atteinte. L'échantillon était alors dégazé pendant 30 min. à la même température et une seconde série d'adsorption analogue a été réalisée jusqu'à ce qu'à une pression d'équilibre de 27 Pa environ soit atteinte. La différence entre les quantités adsorbées entre la première et la seconde adsorption (à 27 Pa) représente la quantité adsorbée irréversiblement des gaz respectifs qui fournit une estimation du nombre de sites forts respectivement acide ou base.

Le procédé selon l'invention est mis en œuvre selon le mode opératoire suivant :

Deux réacteurs en série de 2,54 cm de diamètre et de 1 m de long plongés dans des bains de sel fondu à des températures de 300 et 315 °C respectivement sont alimentés avec une VVH de 1000 h⁻¹ avec un mélange O₂/2-méthyl-1,3-propanediol/H₂O/N₂ dans les proportions molaires 2/ 1/ 10/ 12 (on alimente le réacteur avec une solution aqueuse à 30 % poids de 2-méthyl -1,3-propanediol). Le premier réacteur est chargé de la zircone tungstée de Daiichi Kigenso, ayant une acidité de 150 micromoles d'ammoniac par gramme, et une basicité de 17 micromoles de SO₂ par gramme, et le second du catalyseur Mo/V/P/Cu/Sb/Cs décrit plus haut. Le point chaud dans le second lit de catalyseur atteint 330 °C.

Après 3 heures de fonctionnement, la conversion du 2-méthyl-1,3-propanediol est de 99 %, et le rendement en acide méthacrylique est de 37,5 %.

Exemple 2 : Fabrication d'acide méthacrylique à partir de 2-méthyl-1,3-propanediol sans catalyseur de première étape.

On procède comme précédemment, mais en absence de catalyseur pour la première étape. Ce catalyseur est remplacé par des billes de stéatite chimiquement inertes.

Le temps de contact dans la zone de billes de stéatites maintenues à 275 °C, est de 20 secondes.

Le rendement en acide méthacrylique est de 24 %.

Exemple 3 : Fabrication de méthacroléine à partir de 2-méthyl-1,3-propane diol sans catalyseur de première étape

On procède comme l'exemple 2, mais en utilisant comme catalyseur d'oxydation, le catalyseur ACF-4 de Nippon Shokubai, qui est un catalyseur utilisé notamment pour l'oxydation du propylène en acroléine. La réaction est effectuée à 250 °C, avec un temps de contact de 2 secondes (dans la zone contenant le catalyseur)..

Le rendement en méthacroléine est de 42 %

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de synthèse de méthacroléine et/ou de l'acide méthacrylique consistant dans une première étape à soumettre une charge comprenant un composé de formule $R-CH(CH_3)-CH_2OH$ où R est soit CH_2OH (2-méthyle-1,3-propanediol), soit CHO (3-hydroxy-2-méthyle-propanaldéhyde) à une réaction de déshydratation, éventuellement en présence d'un catalyseur de déshydratation, puis dans une deuxième étape à soumettre l'effluent de première étape à une réaction d'oxydation en présence d'un catalyseur d'oxydation conduisant à la méthacroléine et/ou l'acide méthacrylique.
- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape de déshydratation est conduite à une température T telle que $200 \leq T \leq 350^\circ C$, de préférence entre 250 et $320^\circ C$ et sous une pression comprise entre 0,5 et 5 bars absolus, de préférence entre 1,5 et 3,5 bars absolus.
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la réaction de déshydratation est effectuée en l'absence de catalyseur.
- 4) Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la réaction de déshydratation est effectuée en présence d'un catalyseur solide de type acide.
- 5) Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le catalyseur de déshydratation est constitué d'un matériau poreux insoluble dans le milieu réactionnel présentant une surface spécifique supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$ et comportant peu de sites basiques de surface de telle sorte que le catalyseur solide de type acide présente une adsorption inférieure à 20 micromoles SO_2/g et une adsorption d'ammoniac supérieure à 20 micromoles NH_3/g et de préférence supérieure à 100 micromoles NH_3/g .
- 6) Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les zéolithes, les composites Nafion® (à base d'acide sulfonique de polymères fluorés), les alumines chlorées, les acides et sels d'acides phosphotungstiques et/ou silicotungstiques, et différents solides de type oxydes métalliques tels que oxyde de tantale Ta_2O_5 , oxyde de niobium Nb_2O_5 , alumine Al_2O_3 , oxyde de titane TiO_2 , zircone ZrO_2 , oxyde d'étain SnO_2 , silice SiO_2 ou silico-aluminate $SiO_2-Al_2O_3$, imprégnés de fonctions acides telles que borate BO_3 , sulfate

SO₄, tungstate WO₃, phosphate PO₄, silicate SiO₂ ou molybdate MoO₃ ou un mélange de ces composés.

- 5 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les zircons phosphatés, les zircons tungstés, les zircons silicés, les oxydes de titane, de zirconium, d'aluminium ou d'étain imprégnés de tungstate, silicotungstate ou phosphotungstate, les aluminés ou silices phosphatés, les hétéropolyacides ou sels d'hétéropolyacides, les phosphates de fer et les phosphates de fer comprenant un promoteur, les oxydes mixtes vanadium-phosphore.
- 10 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est conduite en phase gazeuse en utilisant l'oxygène comme agent oxydant à une température comprise entre 200°C et 500°C, de préférence entre 200 et 350 °C, sous une pression comprise entre 0,5 et 10 bars absolue, de préférence entre 0,5 et 5 bars absolus..
- 15 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est conduite en présence de catalyseurs d'oxydation solides contenant Mo comme élément actif principal.
- 20 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les catalyseurs d'oxydation comprennent le molybdène et au moins un élément choisi parmi P, Si, W, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sb, Ag, As, Ge, B, Bi, La, Ba, Sb, Te Ce, Pb, se présentant sous la forme d'oxydes mixtes contenant le molybdène ou d'hétéropolyacides contenant le molybdène.
- 25 11) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les catalyseurs d'oxydation peuvent être représentés par la formule générale suivante.



A est au moins un cation choisi parmi les éléments des Groupes 1 à 16 de la Classification Périodique des Eléments et les lanthanides, de préférence un cation d'un métal alcalin tel que Cs, Rb ou K,

30 **X** est P ou Si et de préférence P

Z est au moins un élément choisi dans le groupe comprenant par W, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Sn, Ag, As, Ge, B, Bi, La, Ba, Sb, Te, Ce and Pb et de préférence Cu, Fe, Bi, Co, Ni, W, V, Cr, Sb, Mn, Ce,

O est l'oxygène

- 5 a, b, c et d sont des indices constitués de nombres entiers ou décimaux satisfaisant aux plages suivantes

$$0 \leq a \leq 9 \text{ et de préférence } 0 < a \leq 9$$

$$0 \leq b \leq 2 \text{ et de préférence } 0,1 \leq b \leq 1,5$$

$$0 < c \leq 12 \text{ et de préférence } 5 < c \leq 12$$

- 10 $0 \leq d \leq 12$ et de préférence $0 < d \leq 4$

tel que $a + b + d > 0$ et e est un nombre déterminé par le degré total d'oxydation des éléments.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les catalyseurs d'oxydation sont utilisés sous forme massique.

- 15 13) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les catalyseurs d'oxydation sont déposés sur un support dont la quantité représente de 30 à 90% et de préférence au moins 50 % du poids total du catalyseur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C07C29/60 C07C57/04	C07C33/03 C07C45/38
	C07C45/66	C07C47/22
		C07C51/25
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAMAMOTO N ET AL: "Synthesis of homoallyl alcohol from 1,4-butanediol over ZrO ₂ catalyst", CATALYSIS COMMUNICATIONS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 6, no. 7, 1 July 2005 (2005-07-01), pages 480-484, XP027680256, ISSN: 1566-7367 [retrieved on 2005-07-01]	1-8,12, 13
Y	paragraphs [02.1], [02.3]; table 1	9-11
Y	JP H10 72387 A (MITSUBISHI RAYON CO) 17 March 1998 (1998-03-17) abstract; claim 1; examples 1-12	9-11
	-/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 November 2013		Date of mailing of the international search report 11/12/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lacombe, Céline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052014

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SANG-HYUN PYO ET AL: "A new route for the synthesis of methacrylic acid from 2-methyl-1,3-propanediol by integrating biotransformation and catalytic dehydration", GREEN CHEMISTRY, vol. 14, no. 7, 1 January 2012 (2012-01-01), page 1942, XP055061735, ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/c2gc35214a cited in the application figure 1 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052014

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H1072387 A	17-03-1998	JP 3048528 B2 JP H1072387 A	05-06-2000 17-03-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052014

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C29/60 C07C33/03 C07C45/66 C07C47/22 C07C51/25 C07C57/04 C07C45/38 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	YAMAMOTO N ET AL: "Synthesis of homoallyl alcohol from 1,4-butanediol over ZrO ₂ catalyst", CATALYSIS COMMUNICATIONS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 6, no. 7, 1 juillet 2005 (2005-07-01), pages 480-484, XP027680256, ISSN: 1566-7367 [extrait le 2005-07-01]	1-8,12, 13
Y	alinéas [02.1], [02.3]; tableau 1	9-11
Y	JP H10 72387 A (MITSUBISHI RAYON CO) 17 mars 1998 (1998-03-17) abrégé; revendication 1; exemples 1-12	9-11
	----- -/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 novembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/12/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lacombe, Céline

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SANG-HYUN PYO ET AL: "A new route for the synthesis of methacrylic acid from 2-methyl-1,3-propanediol by integrating biotransformation and catalytic dehydration", GREEN CHEMISTRY, vol. 14, no. 7, 1 janvier 2012 (2012-01-01), page 1942, XP055061735, ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/c2gc35214a cité dans la demande figure 1 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052014

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP H1072387 A	17-03-1998	JP 3048528 B2 JP H1072387 A	05-06-2000 17-03-1998
