

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 488 148

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 17527**

(54) Catalyseur pour la décomposition des dioxanes-1,3.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). B 01 J 27/18.

(22) Date de dépôt..... 8 août 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 12-2-1982.

(71) Déposant : BATALIN Oleg Efimovich, DYKMAN Arkady Samuilovich et OSADCHENKO  
Alexandr Ivanovich, résidant en URSS.

(72) Invention de : Oleg Efimovich Batalin, Arkady Samuilovich Dykman et Alexandre Ivanovich  
Osadchenko.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

La présente invention concerne la production de catalyseurs utilisables, par exemple, dans la préparation de l'isoprène à partir d'isobutylène et de formaldéhyde ainsi que dans la réaction de déhydratation des alcools. Plus particulièremen<sup>5</sup>t, cette invention concerne un catalyseur pour la décomposition des dioxanes-1,3, notamment du diméthyl-4,4 dioxane-1,3 (DMD), en isoprène.

A l'heure actuelle, on connaît bien des catalyseurs contenant de l'oxyde de calcium en une quantité de 54,2 à 56,3 % en poids et du pentoxyde de phosphore en une quantité de 42,8 à 45,7 % en poids, le reste étant de l'eau (jusqu'à 100 %), (voir, par exemple "Cinétique et catalyse", t.1 fascicule 2, 1960 (pp.247-256).

Les catalyseurs ayant la composition précitée possèdent une faible activité pendant les réactions de décomposition des dioxanes-1,3, laquelle détermine une vitesse volumétrique insignifiante ( $0,5-0,7 \text{ heure}^{-1}$ ) d'amenée de la matière première et une température élevée d'utilisation du catalyseur d'environ 370 à 390 °C.

L'activité des catalyseurs dépend de leur acidité qui est déterminée elle-même par la quantité et la force des centres actifs et qui peut être caractérisée par le taux de conversion des dioxanes-1,3 dans des conditions identiques.

Le taux de conversion des dioxanes-1,3 est déterminé par le rapport de la quantité des dioxanes-1,3 convertis, exprimée en moles, à celle des dioxanes-1,3 engagés dans la réaction exprimée également en moles. Le taux de conversion est exprimé en pour-cent.

La sélectivité d'action des catalyseurs précités n'est pas élevée non plus et représente de 68 à 75 % mol. La sélectivité est définie comme le rapport molaire entre la quantité de l'isoprène formé et celle du dioxane-1,3 converti. Elle est exprimée en pour-cent.

La valeur de la sélectivité dépend de la composition et de la structure du catalyseur, ainsi que des para-

mètres du processus d'utilisation du catalyseur.

Lorsque la sélectivité augmente, il se produit une diminution de la quantité de matière première les dioxanes-1,3, qui est nécessaire pour obtenir une unité de produit final, par exemple 1 t d'isoprène. Dans le cas où la sélectivité du catalyseur est insuffisamment élevée, la consommation de matière première s'accroît en atteignant environ 5 2,10 à 2,25 kg de dioxane-1,3 pour l'obtention de 1 kg d'isoprène.

10 En outre, les catalyseurs indiqués ci-dessus présentent un dépôt de coke trop élevé : de 3,0 à 5,0 % mol. Le dépôt de coke est déterminé par le rapport molaire entre la quantité du coke formé à celle du dioxane-1,3 converti. On exprime le dépôt de coke en pour-cent. Un dépôt de coke excessif conduit à une diminution de la sélectivité du processus de décomposition du dioxane-1,3 en augmentant ainsi les dépenses d'énergie improductives pour la régénération du catalyseur consistant à calciner le coke déposé par un mélange air-vapeur à une température de 400 à 500 °C.

15 20 25 On connaît également des catalyseurs contenant de l'oxyde de cadmium (12,8 % en poids), de l'oxyde de calcium (40,1 % en poids), du pentoxyde de phosphore (40,0 % en poids), et de l'eau (jusqu'à 100 % en poids), (voir, par exemple, "Izvestiya Vyschih utchebnyh zavedeniy", Chimie et technologie chimique, t.7, N° 5 (pp. 801-805).

Les catalyseurs présentant la composition indiquée sont peu actifs et leur durée de vie est relativement courte (300 heures).

30 La durée de vie d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs, en particulier de la composition et de la structure du catalyseur, de son activité, de la température de travail et du dépôt de coke.

35 De plus, les catalyseurs du type indiqué ont une sélectivité peu élevée, de 78 à 80 % mol. De tels catalyseurs donnent par surcroît un faible rendement en produit

de réaction qui se trouve dans les limites de 0,20 à 0,25 t d'isoprène pour 1  $m^3$  de catalyseur par heure. Le rendement d'un catalyseur est fonction de son activité et de sa sélectivité, ainsi que de la vitesse volumétrique d'amenée de la 5 matière première.

Malgré les avantages des catalyseurs connus, il manque jusqu'à présent une technologie industrielle de décomposition des dioxanes-1,3 avec ces catalyseurs, vu qu'on n'a pas encore élaboré de catalyseur possédant une sélectivité 10 et une stabilité suffisantes pour réaliser un processus industriel à haut rendement en produit désiré.

On s'est proposé dans la présente invention, en changeant la composition du catalyseur destiné à décomposer les dioxanes-1,3, d'améliorer ses propriétés telles qu'activité, rendement, sélectivité et durée de vie, et de diminuer 15 le dépôt de coke pendant la décomposition des dioxanes-1,3.

La solution à ce problème consiste en un catalyseur pour la décomposition des dioxanes-1,3 contenant de l'oxyde de calcium, du pentoxyde de phosphore, du chlore et 20 de l'eau, qui renferme, suivant l'invention, de l'oxyde de bore, le rapport des constituants indiqués, en % en poids, étant le suivant :

	oxyde de calcium	-48,50 à 53,50
	pentoxyde de phosphore	-42,50 à 46,50
25	chlore	- 0,05 à 1,00
	oxyde de bore	-0,005 à 3,000
	eau	-le reste

Le catalyseur pour décomposer les dioxanes-1,3 ayant la composition ci-dessus présente une forte activité à 30 basses températures de travail comparativement aux catalyseurs connus, ce qui est confirmé par une augmentation de 40 % environ du taux de conversion des dioxanes-1,3 à 280 °C et par une sélectivité de décomposition des dioxanes-1,3 sur le catalyseur de l'invention qui est supérieure d'au moins 12 % mol. 35 à celle obtenue sur les catalyseurs connus, et qui est comprise

entre 87 et 88 % mol.

La durée de vie du catalyseur ayant la composition précitée est à peu près 6 fois supérieure à celle des catalyseurs connus.

Il est avantageux que le catalyseur pour la décomposition des dioxanes-1,3 comporte de l'oxyde de bore en une quantité de 0,02 à 0,30 % en poids.

Cette teneur en oxyde de bore, associée aux proportions de constituants indiqués ci-dessus, permet d'augmenter la stabilité du catalyseur pour la décomposition des dioxanes-1,3 en rendant le taux de conversion pratiquement constant pendant 100 heures de travail.

Il est recommandé que la teneur en chlore du catalyseur de l'invention pour décomposer les dioxanes-1,3 soit de 0,20 à 0,30 % en poids.

Grâce à la teneur en chlore indiquée, on parvient à une diminution du dépôt de coke jusqu'à 1 % mol. et moins.

A titre de réactifs de départ, on utilise des solutions de sels de calcium, par exemple de chlorure de calcium, et des solutions de sels d'acide phosphorique, par exemple de phosphate diammonique, de phosphate disodique et d'autres. A une solution de sel d'acide phosphorique, avant son interaction avec la solution de sel de calcium, on ajoute une solution d'ammoniaque pour régler le pH du milieu.

On verse graduellement dans un récipient muni d'un agitateur les solutions de sels de calcium et de sels d'acide phosphorique en agitant sans cesse la suspension qui se forme. On les fait réagir avec un rapport molaire entre les sels de calcium et ceux d'acide phosphorique de 1,5:1.

Cette interaction peut également avoir lieu lorsque le rapport molaire entre les constituants de départ est compris entre 1,5:1 et 5,0:1, respectivement, de préférence 2,5:1. Dans ce cas, on traite le mélange réactionnel formé par une solution d'acide phosphorique jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 5,0 et 7,0, de préférence 5,5 et 6,0.

Les limites indiquées ci-dessus du rapport molaire entre les sels de calcium et les sels d'acide phosphorique, ainsi que la gamme de pH du mélange réactionnel, permettent d'obtenir un catalyseur au phosphate de calcium ayant 5 la structure et la composition requises.

Le précipité qui se forme est séparé par filtration ou par tout autre technique connue, débarrassé des anions du sel de calcium par lavage à l'eau distillée, mis sous forme de grains par l'une des méthodes connues et séché à une température de 110 à 140 °C. Le produit obtenu est le phosphate de calcium initial qu'on charge ensuite dans un réacteur.

Le réacteur est un tube de quartz de 20 à 26 mm de diamètre. Il est placé dans un four électrique.

L'introduction de bore dans la composition du 15 phosphate de calcium initial se fait pendant le traitement thermique à une température de 400 à 600 °C par de la vapeur d'eau, dans laquelle on ajoute soit de l'acide borique, soit un mélange d'acide borique et phosphorique. La quantité de l'acide borique ajoutée à la vapeur d'eau est de 0,01 à 0,8 % 20 en poids, de préférence 0,02 % en poids. Si le traitement thermique du catalyseur est effectué en présence du mélange d'acides borique et phosphorique, la proportion d'acide borique dans la vapeur d'eau est de 0,001 à 0,02 % en poids, de préférence 0,002 % en poids, et celle d'acide phosphorique est 25 de 0,0015 à 0,03 % en poids, de préférence 0,003 % en poids.

Au cours du traitement, le rapport molaire entre les acides boriques et phosphorique est maintenu dans les limites de 0,1:1 à 10,1, de préférence 1:1.

La durée du traitement est de 2 à 50 heures, 30 de préférence 20 à 30 heures.

On peut également effectuer le traitement thermique par de la vapeur d'eau additionnée d'air ou d'un gaz inerte, par exemple, d'azote, d'argon et d'autres.

L'introduction de la vapeur d'eau au cours du 35 traitement thermique se fait à une vitesse volumétrique de 0,5

à  $2,5 \text{ h}^{-1}$ , de préférence 1,0 à  $2,0 \text{ h}^{-1}$ .

Lorsque la préparation d'un catalyseur au phosphate de calcium est effectuée sans traiter le mélange réactionnel par une solution d'acide phosphorique, le traitement 5 thermique s'opère à une température de 400 °C de préférence.

Si la préparation du catalyseur au phosphate de calcium comprend le stade de traitement de la suspension par de l'acide phosphorique jusqu'à un pH du milieu réactionnel allant de 5,0 à 7,0, le traitement thermique se produit de pré-10férence à une température de 450 °C.

Le catalyseur ainsi obtenu renferme de 48,50 à 53,50 % en poids d'oxyde de calcium, 42,50 à 46,50 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,05 à 1,00 % en poids de chlore et 0,005 à 3,000 % en poids de bore, le reste étant de l'eau.

15 Il est préférable que le rapport entre l'oxyde de calcium et le pentoxyde de phosphore soit de 2,80 à 2,95. De meilleurs résultats d'activité, de sélectivité et de stabilité sont atteints avec un catalyseur contenant 0,02 à 0,30 % en poids d'oxyde de bore. Le taux de conversion du DMD est de 20 90 % et il reste sensiblement constant durant 100 heures d'utilisation, la sélectivité étant de 87,0 à 88,0 % mol.

On parvient à une meilleure valeur de dépôt de coke avec une teneur en chlore comprise entre 0,20 et 0,30 % en poids. Le dépôt de coke est de 1 % mol au maximum.

25 Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

#### EXEMPLE 1

On soumet le phosphate de calcium initial à un traitement à 400 °C pendant 24 h par de la vapeur d'eau additionnée de 0,001 % en poids d'acide borique et de 0,0015 % en poids d'acide phosphorique. Le catalyseur ainsi obtenu contient 30 48,50 % en poids d'oxyde de calcium, 43,00 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,26 % en poids de chlore et 0,007 % en masse d'oxyde de bore, le reste étant de l'eau. Le catalyseur est 35 essayé dans une réaction de décomposition du diméthyl-4,4 dio-

xane-1,3 (DMD) en atmosphère de vapeur d'eau. On conduit le processus de décomposition du DMD à une température moyenne de 280 °C sous la pression atmosphérique pendant 100 heures. On charge 24 cm<sup>3</sup> de catalyseur dans un réacteur constitué

5 d'un tube de quartz de 20 à 26 mm de diamètre. Le réacteur est placé dans un four électrique. L'introduction de 24 cm<sup>3</sup> de DMD par heure et de 48 cm<sup>3</sup> d'eau par heure correspond à une vitesse volumétrique d'introduction du DMD de 1,0 h<sup>-1</sup> et à une dilution du DMD par la vapeur d'eau dans un rapport de

10 1:2. Après une mise en contact de 2 heures, on effectue un cycle de régénération consistant à calciner le coke déposé. Le cycle de régénération est réalisé par un mélange air-vapeur à 425 °C avec introduction de 48 cm<sup>3</sup> d'eau et de 16800 cm<sup>3</sup> d'air. Le catalyseur est analysé par chromatographie gaz-li-

15 quide. La quantité de coke déposé est déterminée par une technique connue. Les résultats de l'essai du catalyseur sont rapportés dans le tableau ci-après.

EXAMPLE 2

On soumet le phosphate de calcium initial à un

20 traitement à 600 °C pendant 24 h par de la vapeur d'eau additionnée de 0,020 % en poids d'acide borique. Le catalyseur ainsi obtenu est constitué par 53,50 % en poids d'oxyde de calcium, 46,06 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,25 % en poids de chlore, 0,271 % en poids d'oxyde de bore et de

25 l'eau (le restant).

Le catalyseur est testé comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats du test sont rapportés au tableau ci-après.

EXAMPLE 3

30 On soumet le phosphate de calcium initial à un traitement analogue à celui de l'exemple 1. La température de traitement est de 450 °C. La concentration en acide borique est de 0,002 % en poids et celle d'acide phosphorique de 0,003 % en poids. Le catalyseur ainsi obtenu est constitué par 49,03 % en poids d'oxyde de calcium, 42,50 % en poids de pentoxyde de

phosphore, 0,24 % en poids de chlore, 0,039 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

Le catalyseur est testé comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats de l'essai sont résumés dans le tableau ci-après.

EXAMPLE 4

On soumet le phosphate de calcium initial à un traitement d'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1. La température de traitement est de 475 °C. La concentration en acide borique est de 0,006 % en poids et celle d'acide phosphorique est de 0,0090 % en poids. Le catalyseur ainsi obtenu est constitué par 51,63 % en poids d'oxyde de calcium, 46,50 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,22 % en poids de chlore, 0,150 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

Le catalyseur est testé comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats du test sont rapportés au tableau ci-après.

EXAMPLE 5

On traite le phosphate de calcium initial d'une façon analogue à celle de l'exemple 2. La température de traitement est de 500 °C.

Le catalyseur ainsi obtenu est constitué par 52,30 % en poids d'oxyde de calcium, 45,10 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,05 % en poids de chlore, 0,232 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

On essaie le catalyseur comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats de l'essai sont résumés dans le tableau ci-dessous.

EXAMPLE 6

On traite, d'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 3, un phosphate de calcium initial incomplètement débarrassé des ions de chlore par lavage. Le catalyseur ainsi obtenu comprend 51,31 % en poids d'oxyde de calcium, 44,61 % en poids de pentoxyde de phosphore, 1,00 % en poids de chlore, 0,054 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le res-

tant).

On soumet le catalyseur à un test comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats du test sont rapportés au tableau ci-dessous.

5 EXEMPLE 7

On traite le phosphate de calcium initial d'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1. La température de traitement est de 450 °C.

Le catalyseur ainsi obtenu comprend 50,95 % en poids d'oxyde de calcium, 44,78 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,22 % en poids de chlore, 0,005 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

On soumet le catalyseur à un test comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats du test sont rapportés au tableau ci-après.

EXEMPLE 8

On traite le phosphate de calcium initial d'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 2. La température de traitement est de 450 °C. La concentration en acide borique est de 0,800 % en poids.

Le catalyseur ainsi obtenu est constitué par 51,42 % en poids d'oxyde de calcium, 44,88 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,24 % en poids de chlore, 3,000 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

25 On soumet le catalyseur à un essai comme indiqué dans l'exemple 1.

Les résultats de l'essai sont résumés dans le tableau ci-après.

EXEMPLE 9

30 On soumet le phosphate de calcium initial à un traitement similaire à celui décrit dans l'exemple 3. La température de traitement est de 475 °C. Le catalyseur ainsi obtenu comprend 51,05 % en poids d'oxyde de calcium, 44,71 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,30 % en poids de chlore, 35 0,040 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

Le catalyseur est testé comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats de l'essai sont rapportés au tableau ci-après.

EXEMPLE 10

On soumet le phosphate de calcium initial à un traitement similaire à celui décrit dans l'exemple 3. La température de traitement est de 450 °C. La concentration en acide borique est de 0,02 % en poids et celle d'acide phosphorique, de 0,03 % en poids. Le catalyseur ainsi obtenu est constitué par 51,00 % en poids d'oxyde de calcium, 45,14 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,27 % en poids de chlore, 0,300 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

On teste le catalyseur comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats du test catalytique sont rapportés en tableau ci-après.

EXEMPLE 11

On traite le phosphate de calcium initial d'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 3. Le temps de traitement est de 30 heures. Le catalyseur ainsi obtenu comprend 49,53 % en masse d'oxyde de calcium, 43,23 % en masse de pentoxyde de phosphore, 0,20 % en masse de chlore, 0,045 % en masse d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

Le catalyseur est testé comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats du test sont résumés dans le tableau ci-après.

EXEMPLE 12

On traite le phosphate de calcium initial d'une façon analogue à celle de l'exemple 3. Le temps de traitement est de 50 heures. Le catalyseur ainsi obtenu est constitué par 50,12 % en poids d'oxyde de calcium, 43,90 % en poids de pentoxyde de phosphore, 0,18 % en poids de chlore, 0,059 % en poids d'oxyde de bore et de l'eau (le restant).

On soumet le catalyseur à un essai comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats de l'essai sont rapportés au tableau ci-après.

11

TABLEAU

Résultats des essais du catalyseur au cours de la décomposition du DMD

Température de travail : 280 °C

Vitesse volumétrique  
d'introduction  
du DMD : 1 h<sup>-1</sup>

Dilution DMD : H<sub>2</sub>O 1 : 2

Exemple N°	1	2	3			
Caractéristiques	1	50	1	50	1	50
Cycles N°	1	50	1	50	1	50
Conversion du						
DMD, %	90,0	89,4	83,2	79,5	90,1	89,9
Sélectivité, % mol.	87,2	87,6	87,5	87,9	87,6	88,0
Dépôt de coke, % mol.	0,94	0,56	0,49	0,35	0,71	0,52

TABLEAU (suite)

4	5	6	7	8
1	50	1	50	1
90,2	89,9	86,0	82,4	90,4
90,1	89,8	89,2	90,2	86,3
87,6	88,0	87,5	87,8	87,0
87,5	87,4	87,7	87,2	87,6
0,58	0,45	0,71	0,50	1,20
0,87	0,81	0,59	1,00	0,69

TABLEAU (suite)

9	10		11		12		
1	50	1	50	1	50	1	50
90,0	89,7	90,1	86,3	90,1	89,8	90,0	89,8
87,7	88,0	87,4	87,7	87,7	87,9	87,5	87,7
0,60	0,49	0,96	0,62	0,67	0,50	0,63	0,47

REVENDEICATIONS

- 1 - Catalyseur pour la décomposition des dioxanes-1,3 contenant de l'oxyde de calcium, du pentoxyde de phosphore, du chlore et de l'eau, caractérisé en ce qu'il 5 comporte en outre de l'oxyde de bore avec les proportions suivantes des constituants indiqués, en % en poids :
- |                        |             |
|------------------------|-------------|
| oxyde de calcium       | 48,5 à 53,5 |
| pentoxyde de phosphore | 42,5 à 46,5 |
| chlore                 | 0,05 à 1,0  |
| 10 oxyde de bore       | 0,005 à 3,0 |
| eau                    | le reste    |

- 2 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de l'oxyde de bore en une quantité de 0,02 à 0,3 % en poids.
- 15 3 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient du chlore en une quantité de 0,2 à 0,3 % en poids.