(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 156 338***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 13968**

(51) Int Cl[8] : ***B 01 J 37/00*** *(2024.01), B 01 J 37/08, 21/06, 21/08, 23/20, C 07 C 1/20, 1/207, B 01 J 27/08*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 12.12.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 13.06.25 Bulletin 25/24.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *IFP Energies nouvelles EPIC* — FR et *Compagnie Générale des Etablissements Michelin Société en commandite par actions* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** CADRAN Nicolas.

(73) **Titulaire(s) :** IFP Energies nouvelles EPIC, Compagnie Générale des Etablissements Michelin Société en commandite par actions.

(74) **Mandataire(s) :** IFP Energies nouvelles.

(54) Méthode de préparation par voie organique d'un catalyseur en présence d'un additif halogénure d'hydrogène.

(57) La présente invention concerne une méthode de préparation d'un catalyseur, comprenant :

a) une étape de préparation d'une solution organique comprenant :

un précurseur métallique d'un élément métallique choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique,

un additif acide choisi parmi les halogénures d'hydrogène, les précurseurs d'halogénure d'hydrogène, et leurs mélanges, et

un solvant organique,

ledit au moins un précurseur métallique et ledit au moins un additif acide étant présents dans la solution organique, à un ratio molaire acide/métal entre le nombre de moles d'équivalent d'halogénure d'hydrogène et le nombre de moles dd l'élément métallique est supérieur ou égal à 1 ;

b) une étape de dépôt dudit précurseur métallique sur une matrice oxyde, par mise en contact de la solution organique avec ladite matrice oxyde ; puis

c) une étape de traitement thermique.

La présente invention concerne également le catalyseur obtenu et son utilisation pour convertir une charge comprenant de l'éthanol en butadiène.

FR 3 156 338 - A1

Description

Titre de l'invention : Méthode de préparation par voie organique d'un catalyseur en présence d'un additif halogénure d'hydrogène

Domaine technique

[0001] La présente invention porte sur une méthode de fabrication d'un catalyseur d'oxyde métallique d'un élément du groupe 3, 4 et/ou 5 supporté présentant des performances améliorées. Plus particulièrement, la présente invention concerne une méthode de préparation d'un catalyseur hétérogène comprenant au moins un élément métallique choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique, déposé sur une matrice oxyde par mise en contact entre ladite matrice oxyde et une solution organique d'au moins un précurseur dudit au moins un élément métallique, ladite solution organique contenant également un additif acide de type halogénure d'hydrogène, en particulier un halogénure d'hydrogène ou un précurseur d'halogénure d'hydrogène. La présente invention concerne également le catalyseur obtenu par ladite méthode de préparation et l'utilisation de ce catalyseur pour la conversion en butadiène d'une charge comprenant au moins de l'éthanol. La présente invention concerne aussi un procédé de conversion en butadiène d'une charge comprenant au moins de l'éthanol, comprenant en particulier une étape correspondant à la méthode de préparation d'un catalyseur hétérogène selon l'invention.

Technique antérieure

[0002] Les oxydes métalliques supportés sont une classe de catalyseurs hétérogènes qui comprennent une ou plusieurs espèces d'oxydes métalliques chargées et déposées à la surface d'un matériau de support, comme la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), le titane (TiO_2), la zircone (ZrO_2), l'oxyde de magnésium (MgO) et les mélanges correspondants. Des exemples d'oxydes métalliques couramment utilisés comprennent les oxydes métalliques des groupes 3 à 10 parce qu'ils sont capables de former de nombreux catalyseurs qui sont utilisés pour synthétiser une grande variété de produits chimiques. Par exemple, les catalyseurs d'oxyde de tantale supportés présentent des sites actifs aux propriétés diverses (acido-basiques et redox) et donc sont capables de catalyser de nombreuses réactions chimiques pertinentes pour l'industrie, y compris la production de 1,3-butadiène (pouvant être aussi désigné dans la présente description par butadiène) à partir d'éthanol, la décomposition de l'éther méthyl-t-butylique en isobutène et en méthanol, le réarrangement de Beckmann, l'époxydation d'oléfines. De même ils présentent une utilité en photocatalyse ou en électrocatalyse.

[0003] Comme pour tout catalyseur composé d'un élément métallique déposé sur un support, une dispersion particulière et une répartition spécifique de l'élément mé-

tallique, par exemple du tantale, peuvent être recherchées pour caractériser le catalyseur. La dispersion de l'élément métallique au niveau atomique est connue pour affecter la sélectivité et l'activité du catalyseur, via la modulation de la nature du site actif. De façon totalement indépendante, le contrôle de la distribution de l'élément métallique dans une particule de support est un autre paramètre à explorer pour gérer des problèmes de limitations diffusionnelles intra-granulaires lorsque celles-ci existent. En l'absence de limitations diffusionnelles intergranulaires, il est généralement connu d'utiliser l'ensemble de la surface et du volume disponibles, notamment pour des considérations de performances catalytiques.

[0004] Il existe toujours un besoin d'améliorer les performances catalytiques, par exemple la sélectivité, d'un catalyseur hétérogène comprenant en particulier un élément métallique choisi parmi les éléments du groupe 3, 4 et/ou 5, et éventuellement d'améliorer la distribution de l'élément métallique sur le support catalytique.

[0005] Dans le cas de la préparation de catalyseurs comprenant l'élément tantale, l'utilisation de précurseurs de tantale commerciaux, solubles en milieu organique comme les alcoolates ou les halogénures de tantale, est largement décrite, comme dans la demande WO2017/009107 ou dans l'article de Corson de 1950 (B.B. Corson, *at al.* Butadiene form Ethyl Alcohol. Catalysis in the One- and Two-Step Processes. *Industrial And Engineering Chemistry.* 1950, 42 (2), 359-373). Cependant, les précurseurs alcoolates ou les halogénures de tantale peuvent présenter l'inconvénient d'être extrêmement sensibles à l'hydrolyse. La formation d'une fonction d'hydroxyde de tantale a pour conséquence la formation de clusters de tantale et peut donc conduire à une modification voire à une limitation des performances catalytiques (cf. Ambreen, S. *et al.*, Characterization and photocatalytic study of tantalum oxide nanoparticles prepared by the hydrolysis of tantalum oxo-ethoxide $Ta_8(\mu_3\text{-}O)_2(\mu\text{-}O)_8(\mu\text{-}OEt)_6(OEt)_{14}$. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014, 5, 1082–1090).

[0006] Pour limiter le phénomène d'hydrolyse, il semble donc nécessaire de limiter la quantité d'eau présente au sein du support, par exemple par un séchage poussé du support, notamment à des températures supérieures à 100°C, préférentiellement à 150°C pendant plusieurs heures. Pour limiter davantage le phénomène d'hydrolyse de précurseurs de tantale ou niobium (qui sont des éléments du groupe 5), il est possible de modifier lesdits précurseurs via l'ajout d'additifs.

[0007] La littérature regorge d'agents de complexation divers et variés qui ont des succès différents. Par exemple, des études existent sur la réaction d'éléments du groupe 5, en particulier le tantale et le niobium, avec des composés comme :

[0008] - l'acétylacétone (cf. Kapoor P.N., Mehrotra R.C., Organic Compounds of Niobium and Tantalum. IV. Reactions of niobium and tantalum pentaethoxides with β-diketones. *J. Less-Common Metals*, 8 (1965) 339-346),

[0009] - des cétoesters (cf. Mehrotra R.C., Kapoor P.N., Organic Compounds of Tantalum. Reactions of tantalum pentaethoxide with β-ketoesters. *J. Less-Common Metals*, 7 (1964) 453-457),

[0010] - des hydroxyesters (cf. Narula A.K., *et al.*, Some Aliphatic and Aromatic Hydroxy Ester Derivatives of Niobium and Tantalum. *Transition Met. Chem.* 7 (1982) 325-330),

[0011] - des glycols (cf. Mehrotra R.C., Kapoor P.N., Organic Compounds of Tantalum. I. Reactions of tantalum pentaethoxide with glycols. *J. Less-Common Metals*, 10 (1965) 237-245),

[0012] - des halogénures d'acyle (cf. R Mehrotra R.C., Kapoor P.N., Organic Compounds of Niobium. I. Reactions of niobium penta-alkoxides with acyl halides. *J. Less-Common Metals*, 10 (1966) 348-353).

[0013] Si ces documents détaillent les réactions et les propriétés des complexes formés, ils ne précisent pas l'effet et l'utilisation de tels complexes de Ta ou Nb dans la préparation de catalyseurs hétérogènes. La demande WO2022/165190 décrit l'utilisation de l'acétylacétone dans la préparation d'un catalyseur à base de tantale déposé sur de la silice.

[0014] La présente invention a pour objectif de préparer un catalyseur hétérogène comprenant au moins un élément métallique, en particulier choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5, qui présente de bonnes performances catalytiques, voire un gain des performances par rapport aux catalyseurs de l'état de la technique, en particulier en termes de sélectivité et productivité, et notamment lors de la conversion en butadiène d'une charge comprenant de l'éthanol, et qui présente une meilleure répartition (ou distribution) de l'élément métallique sur l'ensemble du support.

Résumé de l'invention

[0015] La présente invention concerne ainsi une méthode de préparation d'un catalyseur, comprenant :

[0016] a) une étape de préparation d'au moins une solution organique comprenant :

[0017] au moins un précurseur métallique d'au moins un élément choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique,

[0018] au moins un additif acide choisi parmi les halogénures d'hydrogène, les précurseurs d'halogénure d'hydrogène, et leurs mélanges, et

[0019] un solvant organique,

[0020] ledit au moins un précurseur métallique et ledit au moins un additif acide étant présents dans la solution organique dans des quantités telles que le ratio molaire acide/métal entre le nombre de moles d'équivalent d'halogénure d'hydrogène et le nombre de moles du ou des élément(s) métallique(s) apporté(s) par ledit au moins un précurseur métallique est supérieur ou égal à 1 ;

[0021] b) une étape de dépôt dudit au moins un précurseur métallique sur une matrice oxyde, par mise en contact de la solution organique préparée à l'étape a) avec ladite matrice oxyde, pour obtenir un solide,

[0022] c) une étape de traitement thermique du solide obtenu à l'issue de l'étape b).

[0023] Un tel procédé permet d'obtenir un catalyseur dont les performances catalytiques, en particulier en termes de sélectivité et de productivité, lors de la réaction de conversion en butadiène d'une charge comprenant de l'éthanol, sont satisfaisantes voire améliorées par rapport aux catalyseurs de l'état de la technique, notamment préparés par voie organique. La présente invention présente donc l'avantage de permettre la préparation de manière simple de catalyseurs avec des performances satisfaisantes, voire améliorées, pour des coûts de production raisonnables. Un procédé selon la présente invention peut permettre également une meilleure répartition des éléments métalliques dans les particules du support (i.e. de la matrice oxyde).

[0024] L'invention concerne également le catalyseur obtenu par le procédé de préparation selon l'invention, qui comprend au moins un élément métallique choisi dans le groupe des éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique, de préférence choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le hafnium, le niobium, le tantale et leurs mélanges, préférentiellement parmi l'élément tantale, l'élément niobium et/ou l'élément zirconium, de manière très préférée l'élément tantale, et une matrice oxyde de préférence à base de silice.

[0025] La présente invention concerne aussi l'utilisation dudit catalyseur pour convertir une charge comprenant de l'éthanol en butadiène, à une température comprise entre 250 et 450°C, à une pression comprise entre 0,05 et 2,00 MPa.

[0026] Enfin, la présente invention concerne, selon un autre aspect, un procédé de conversion en butadiène d'une charge comprenant au moins de l'éthanol, qui comprend :

[0027] A) la préparation d'un catalyseur selon la méthode de préparation selon l'invention ;

[0028] B) une étape de conversion en butadiène de la charge comprenant de l'éthanol, opérée en présence du catalyseur préparé à l'étape A), à une température comprise entre 250 et 450°C, à une pression comprise entre 0,05 et 2,00 MPa.

Description des modes de réalisation

[0029] Selon l'invention, les expressions « compris entre … et … » et « entre …. et … » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'est pas le cas et que les valeurs limites ne sont pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente description.

[0030] Dans la présente description, les différentes plages de paramètres pour une étape

donnée, telles que des plages de pressions et des plages de températures, peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans la présente description, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférées.

[0031] Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention sont décrits. Ils peuvent être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque c'est techniquement réalisable.

[0032] Selon la présente invention, les pressions sont des pressions absolues et sont données en MPa absolus (ou MPa abs.).

[0033] Selon l'invention, les temps et durées sont exprimés en heures (h), en minutes (min) et/ou en secondes (sec).

[0034] Dans la présente description, le terme « température ambiante (Tamb) » correspond à une température typiquement de 20°C ± 5°C (le sigle « ± » signifiant « plus ou moins », « de 20°C ± 5°C » signifie entre 15 et 25°C), et le terme « pression atmosphérique » signifie une pression d'environ 0,1 MPa, c'est-à-dire comprise entre 0,05 MPa et 0,15 MPa, de préférence entre 0,08 MPa et 0,12 MPa, et généralement une pression de 0,101325 MPa.

[0035] Les termes « amont » et « aval » sont à comprendre en fonction de l'écoulement général du/des fluides ou flux en question dans le procédé.

[0036] La présente invention concerne une méthode de préparation d'un catalyseur, appelé aussi catalyseur hétérogène, qui comprend au moins un élément métallique choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique, de préférence parmi l'yttrium, le zirconium, le hafnium, le niobium, le tantale, et leurs mélanges, préférentiellement le niobium, le tantale, le zirconium, et leurs mélanges, très préférentiellement le tantale, et une matrice oxyde, de préférence à base de silice.

[0037] La méthode de préparation selon l'invention comprend, très particulièrement consiste en, les étapes suivantes :

[0038] a) une étape de préparation d'au moins une solution organique qui comprend au moins un précurseur métallique d'au moins un élément métallique choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique, au moins un additif acide, avantageusement au moins un halogénure d'hydrogène et/ou un précurseur d'halogénure d'hydrogène, et un solvant organique, ledit au moins un précurseur métallique et ledit au moins un additif acide étant présents dans la solution organique dans des quantités telles que le ratio molaire (acide/métal) entre le nombre de moles d'équivalent d'halogénure d'hydrogène, en particulier le nombre de moles dudit au moins additif acide, et le nombre de moles du ou des élément(s) métallique(s) apporté(s) par ledit au moins un précurseur métallique est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2, préférentiellement entre 2 et 20, de manière préférée entre 5 et 15 ;

[0039] b) une étape de dépôt dudit au moins un précurseur métallique sur une matrice oxyde, par mise en contact de la solution organique préparée à l'étape a) avec ladite matrice oxyde, pour obtenir un solide,

[0040] b') éventuellement une étape de maturation du solide obtenu à l'issue de l'étape b),

[0041] c) une étape de traitement thermique du solide issu de l'étape b) de dépôt ou éventuellement b') de maturation, comprenant de préférence un séchage ou un séchage suivi d'une calcination,

[0042] le séchage étant avantageusement opéré à une température comprise entre 50 et 200°C et de préférence entre 80 et 150°C, pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, avantageusement sous flux gazeux, de préférence sous flux d'air ;

[0043] la calcination, lorsqu'elle est intégrée à l'étape c), étant avantageusement réalisée sous flux gazeux, de préférence sous flux gazeux comprenant de l'oxygène, à une température comprise entre 350 et 700°C, de préférence entre 450 et 600°C, pendant une durée comprise entre 1 et 6 h, de préférence comprise entre 2 et 4 h ; et

[0044] d) éventuellement la répétition, de la succession des étapes b) de dépôt et c) de traitement thermique, ou optionnellement de la succession de l'étape b) de dépôt, suivie de l'étape b') de maturation puis de l'étape c) de traitement thermique.

[0045] Avantageusement, l'étape a) de la méthode de préparation permet de préparer au moins une solution organique qui comprend au moins un précurseur métallique, de manière préférée qui comprend un ou deux précurseur(s) métallique(s), et de manière très particulière un précurseur métallique, comprenant au moins un élément métallique choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique, c'est-à-dire au moins un précurseur métallique d'au moins un élément métallique choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique, de manière préférée un ou deux, et de manière très particulière un, précurseur(s) métallique(s) d'au moins un élément du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5. De manière préférée, le ou chaque précurseur métallique comprend un élément métallique choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique. Le ou chaque précurseur métallique peut éventuellement comprendre un autre élément choisi parmi les éléments d'un groupe du tableau périodique autres que ceux des groupes 3, 4 et 5.

[0046] Ledit au moins un précurseur métallique d'au moins un élément métallique choisi parmi les éléments du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5 du tableau périodique est avantageusement un précurseur métallique d'au moins un élément métallique choisi en particulier parmi l'yttrium (Y), le zirconium (Zr), le hafnium (Hf), le niobium (Nb), le tantale (Ta), et leurs mélanges, de préférence parmi le zirconium (Zr), le niobium (Nb), le tantale (Ta) et leurs mélanges, de manière très préférée le tantale. Selon un mode de réalisation très préférée de l'invention, ledit au moins un précurseur métallique est un précurseur métallique de l'élément tantale, éventuellement combiné à un

précurseur métallique de l'élément niobium et/ou à un précurseur métallique de l'élément zirconium.

[0047] Avantageusement, un précurseur métallique d'au moins un élément métallique choisi parmi les éléments du groupe 3, 4 et/ou 5, par exemple un précurseur métallique de l'élément tantale, est tout composé comprenant ledit au moins élément respectivement du groupe 3, 4 et/ou 5, par exemple le tantale, et pouvant libérer cet élément en solution sous forme réactive. Les précurseurs métalliques utilisés sont ainsi des composés organiques ou inorganiques comprenant ledit élément métallique du groupe 3, 4 et/ou 5, et qui sont avantageusement solubles au moins partiellement, de préférence entièrement, dans le solvant organique, dans les conditions de température et pression mises en œuvre lors de l'étape a) et de l'étape b) de la méthode de préparation . Les composés organiques ou inorganiques sont en particulier choisis dans le groupe constitué par les halogénures, les nitrates, les sulfates, les phosphates, les hydroxydes, les carbonates, les carboxylates, les alcoolates, les dicétonates, les amines, le cyclopentadiényle, dudit élément métallique du groupe 3, 4 et/ou 5, et des combinaisons de deux ou plusieurs de ceux-ci, plus préférablement choisis dans le groupe constitué par les chlorures, les nitrates, les carboxylates, les alcoolates, les dicétonates, dudit élément métallique du groupe 3, 4 et/ou 5, et les combinaisons de deux ou plusieurs de ceux-ci. Les précurseurs de type alcoolate ont par exemple pour formule $M(OR)_n$ où M est un élément métallique du groupe n du tableau périodique, n étant un nombre entier égal à 3, 4 ou 5, de préférence M est Ta ou Nb ou Zr, de manière très préférée Ta, et R est un groupement choisi parmi les alkyles tels que les groupements éthyle, isopropyle, n-butyle, s-butyle, t-butyle. Par exemple, les précurseurs métalliques préférés du tantale sont le pentachlorure de tantale ($TaCl_5$) et le pentaéthanoate de tantale ($Ta(OEt)_5$ ou $Ta(OC_2H_5)_5$) qui peuvent être utilisés avec la plupart des solvants organiques. Le précurseur métallique du niobium peut être choisi parmi le pentachlorure de niobium ($NbCl_5$) et le pentaéthanoate de niobium ($Nb(OC_2H_5)_5$ ou $Nb(OEt)_5$). Le précurseur métallique du zirconium peut être choisi parmi le tétrachlorure de zirconium ($ZrCl_4$) et le tétraéthanoate de zirconium ($Zr(OC_2H_5)_4$ ou $Zr(OEt)_4$). Selon un mode de réalisation très préférée de l'invention, ledit au moins un précurseur métallique est le pentachlorure de tantale ($TaCl_5$) ou le pentaéthanoate de tantale ($Ta(OC_2H_5)_5$ ou $Ta(OEt)_5$), éventuellement combiné à un précurseur métallique de l'élément niobium et/ou à un précurseur métallique de l'élément zirconium.

[0048] La solution organique préparée à l'étape a) de la méthode selon l'invention comprend, outre ledit au moins un précurseur métallique d'au moins un élément du groupe 3, 4 et/ou 5 du tableau périodique, au moins un additif acide et un solvant organique.

[0049] Ledit au moins un additif acide peut aussi être éventuellement appelé composé acide.

Ledit additif acide est avantageusement un halogénure d'hydrogène, un précurseur d'halogénure d'hydrogène ou leurs mélanges.

[0050] Comme bien connu, un halogénure d'hydrogène peut être le fluorure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène ou encore l'iodure d'hydrogène. De préférence, l'halogénure d'hydrogène est choisi parmi le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène, l'iodure d'hydrogène et leurs mélanges. De manière préférée, l'halogénure d'hydrogène est le chlorure d'hydrogène. Il peut par exemple être introduit dans la solution organique, par bullage d'halogénure d'hydrogène gazeux dans la solution organique, ou dans le solvant organique préalablement à l'étape a) ; au moins une partie de l'halogénure d'hydrogène gazeux est alors avantageusement dissous dans le solvant organique.

[0051] Selon l'invention, un précurseur d'halogénure d'hydrogène est avantageusement un composé comprenant au moins un halogénure et dans lequel ledit au moins un halogénure est labile. Le précurseur d'halogénure d'hydrogène est donc avantageusement capable de libérer au moins un ion halogénure qui peut réagir avec le solvant organique pour former un halogénure d'hydrogène. Selon un mode de réalisation particulier, le précurseur d'halogénure d'hydrogène est choisi parmi les halogénures d'acyle (R-COHa, avec Ha un halogénure c'est-à-dire fluorure, chlorure, bromure ou iodure), les hydrohalogénures d'alcool (ROH-HHa, avec Ha un halogénure c'est-à-dire fluorure, chlorure, bromure ou iodure, et ROH ledit alcool de préférence choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le tert-butanol et leurs mélanges), et leurs mélanges, très préférentiellement les halogénures d'acyle. De préférence, le précurseur d'halogénure d'hydrogène est choisi parmi les halogénures de formyle (ou de méthanoyle), les halogénures d'acétyle (ou d'éthanoyle), les halogénures de propionyle (ou propanoyle), les halogénures de butyryle (ou de butanoyle), les hydrohalogénures de méthanol, les hydrohalogénures d'éthanol, et leurs mélanges. De manière préférée, le précurseur d'halogénure d'hydrogène est choisi parmi le chlorure de formyle, le chlorure d'acétyle, le chlorure de propionyle, le chlorure de butyryle, le chlorhydrate de méthanol, le chlorhydrate d'éthanol, le chlorhydrate de propanol, le chlorhydrate d'isopropanol, et leurs mélanges. Selon un mode de réalisation préféré, le précurseur d'halogénure d'hydrogène est le chlorure d'acétyle.

[0052] De préférence, la solution organique préparée à l'étape a) comprend un ou deux additif(s) acide(s) et de manière préférée un additif acide, avantageusement tel(s) que défini(s) dans la présente description ci-dessus. Ladite solution organique peut éventuellement comprendre, outre ledit au moins additif acide, un autre additif, avantageusement soluble dans le solvant organique, choisi par exemple parmi les hydroxyacides, les cétoacides, leurs anhydrides, les hydroxyesters, les cétoesters (en par-

ticulier les beta-cétoesters), les hydroxycétones, les dicétones (telles que l'acétylacétone).

[0053] La solution organique comprend un solvant organique, de préférence au moins 5% poids de solvant organique, voire au moins 20% poids de solvant organique, les pourcentages étant donnés en poids de solvant organique par rapport au poids total de la solution organique. Avantageusement, le solvant organique de la solution organique préparée à l'étape a) selon l'invention comprend, de préférence consiste en, au moins un composé organique et de préférence un composé organique oxygéné (appelé solvant organique oxygéné). Plus particulièrement, le solvant organique est choisi parmi les alcools, les acides carboxyliques, les éthers, les esters, les cétones et leurs mélanges. De manière préférée, le solvant organique comprend au moins un alcool, préférentiellement au moins 10% poids (et jusqu'à 100% poids), en particulier au moins 50% poids (et jusqu'à 100% poids), voire au moins 90% poids (et jusqu'à 100% poids), d'alcool(s), les pourcentages étant donnés relativement au poids total de solvant organique de la solution organique. Le solvant organique peut éventuellement comprendre de l'eau. Les alcools qui peuvent être utilisés comme solvant organique, sont préférentiellement des monoalcools ayant entre 1 et 6 atomes de carbone (c'est-à-dire C1-C6), de préférence entre 1 et 4 atomes de carbone (c'est-à-dire C1-C4) et en particulier ayant 1, 2, 3 ou 4 atomes de carbone, en particulier linéaires, ramifiés ou cycliques, avantageusement non-aromatiques. Les alcools qui peuvent être utilisés comme solvant organique sont par exemple choisis parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le tert-butanol et leurs mélanges. De manière préférée, les acides carboxyliques qui peuvent être utilisés comme solvant organique, sont préférentiellement des acides carboxyliques ayant entre 2 et 4 atomes de carbone (c'est-à-dire C2-C4), en particulier linéaires, ramifiés ou cycliques, avantageusement non-aromatiques. Les acides carboxyliques qui peuvent être utilisés comme solvant organique sont par exemple choisis parmi l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique. Les éthers éventuellement utilisés comme solvant organique sont de préférence des éthers d'alcools en C4-C8, en particulier linéaires, ramifiés ou cycliques, avantageusement non-aromatiques, par exemple le tétrahydrofurane (THF), l'éther de di-éthyle, l'éther de di-isopropyle. Les esters qui peuvent être utilisés comme solvant organique sont de préférence les esters d'acide carboxylique en C2-C6, de préférence en C2-C4, et d'alcool en C1-C6, de préférence en C1-C4, en particulier linéaires, ramifiés ou cycliques, avantageusement non-aromatiques, comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'iso-propyle, le propanoate d'éthyle, l'acétoacétate d'éthyle. De manière préférée, les cétones éventuellement utilisées comme solvant organique sont choisies parmi les dicétones, par exemple l'acétylacétone. Par exemple, le solvant organique de la solution organique de

l'étape a) comprend, de préférence consiste en, au moins un composé organique choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le tert-butanol, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, le tétrahydrofurane (THF), l'éther de di-éthyle, l'éther de di-isopropyle, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'iso-propyle, le propanoate d'éthyle, l'acétylacétone et leurs mélanges, en particulier parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le tert-butanol, l'acide acétique, l'acide propionique, l'éther de di-éthyle, l'acétate d'iso-propyle et leurs mélanges. Selon un mode de réalisation très préféré, le solvant organique de la solution organique de l'étape a) comprend, de préférence consiste en, du méthanol, de l'éthanol, du propanol, de l'isopropanol, du butanol, de l'isobutanol, du tert-butanol ou leurs mélanges, éventuellement en mélange avec de l'acide acétique et/ou de l'acide propionique. En particulier, le solvant organique comprend, de préférence consiste en, l'éthanol, l'isopropanol, et/ou le tert-butanol, éventuellement en mélange avec de l'acide acétique.

[0054] Le(ou les) précurseur(s) métallique(s) d'au moins un élément du groupe 3, 4 et/ou 5 et le(ou les) additif(s) acide(s) sont présents dans la solution organique dans des quantités telles que le ratio molaire (acide/métal) du nombre de moles d'équivalent acide (ou d'équivalent d'halogénure d'hydrogène) apporté par le(ou les) additif(s) acide(s) par rapport au nombre de moles du ou des élément(s) métallique(s), i.e. nombre total de moles des éléments des groupes 3, 4 et 5 (par exemple l'élément tantale), apporté(s) par le(ou les) précurseur(s) métallique(s) est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2, préférentiellement entre 2 et 20, de manière préférée entre 5 et 15. Le nombre de moles d'équivalent acide apporté par le(ou les) additif(s) acide(s) est avantageusement égal au nombre de moles d'halogénure apporté par le(ou les) additif(s) acide(s) de la solution organique. Selon des modes de réalisation particuliers, le nombre de moles d'équivalent acide (ou d'équivalent halogénure) est égale au nombre de moles d'additif(s) acide(s) introduit(s) dans la solution organique, c'est-à-dire au nombre de moles d'halogénure d'hydrogène et/ou de précurseur d'halogénure d'hydrogène introduit(s) dans la solution organique, dans ce cas-là le précurseur d'halogénure d'hydrogène contient un seul halogénure, par molécule ; le ratio molaire peut alors être également appelé additif/métal.

[0055] Le(ou les) précurseur(s) métallique(s) et le(ou les) additif(s) acide(s) peuvent être dissous, dilués et/ou en suspension avantageusement colloïdale, dans le solvant organique de la solution organique préparée à l'étape a). Quelle que soit leur forme, le(ou les) précurseur(s) métallique(s) et le(ou les) additif(s) acide(s) sont répartis de façon uniforme dans la solution organique à l'issue de l'étape a). La solution organique peut alors être dite homogène.

[0056] Lors de l'étape a), plusieurs solutions organiques, par exemple deux ou trois

solutions organiques, peuvent être préparées. Les solutions organiques alors préparées peuvent contenir chacune avantageusement un précurseur métallique identique ou différent entre lesdites solutions organiques, d'un élément du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5 identique ou différent entre les solutions organiques préparées, et au moins un additif acide identique ou différent entre elles. Dans le cas où plusieurs solutions organiques sont préparées, la méthode de préparation d'un catalyseur comprend avantageusement une étape d) de répétition d'au moins les étapes b) de dépôt et c) de traitement thermique, de manière à mettre en contact chacune des solutions organiques préparées au moins une fois avec la matrice oxyde (ou support).

[0057] De préférence, l'étape a) de préparation de la solution organique est opérée à une température comprise entre la température ambiante et 80°C, et à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 3,0 MPa. L'étape a) de préparation de la solution organique comprend très avantageusement le mélange dudit au moins un précurseur métallique et dudit au moins un additif acide avec le solvant organique.

[0058] L'étape a) permet ainsi de préparer au moins une solution organique comprenant au moins un précurseur métallique d'au moins un élément du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5 du tableau périodique, et au moins un additif acide avantageusement choisi parmi les halogénures d'hydrogène, les précurseurs d'halogénures d'hydrogène, et leurs mélanges, dans un solvant organique de préférence oxygéné et en particulier comprenant au moins un alcool.

[0059] Ladite solution organique obtenue à l'issue de l'étape a) peut alors être mise en contact avec une matrice oxyde pour obtenir un solide. Cette étape de mise en contact correspond à l'étape b) de la méthode de préparation selon l'invention qui est une étape de dépôt dudit (ou desdits) précurseur(s) métallique(s) sur ladite matrice oxyde.

[0060] Ladite matrice oxyde peut également être appelée support et se présente typiquement sous forme de particules. De préférence, la matrice oxyde comprend de la silice ; ladite matrice oxyde peut alors être appelée matrice oxyde à base de silice. Elle comprend préférentiellement au moins 90% poids (c'est-à-dire entre 90% et 100% poids), de manière préférée au moins 95% poids (c'est-à-dire à partir de 95% jusqu'à 100%), de manière plus préférée au moins 98% poids (c'est-à-dire à partir de 98% jusqu'à 100%) et de manière encore plus préférée au moins 99,5% poids (c'est-à-dire à partir de 99,5% jusqu'à 100%) de silice par rapport à la masse totale de matrice oxyde. Ladite matrice oxyde comprend très avantageusement des pores, en particulier des mésopores. Le diamètre moyen des pores (ou taille de pores) de la matrice oxyde, en particulier à base de silice, est de préférence d'au moins 4 nm, de manière préférée compris entre 4,5 et 50 nm et de manière encore plus préférée compris entre 4,5 et 20 nm. Préférentiellement, le volume poreux de la matrice oxyde, en particulier à base de silice, est compris en particulier entre 0,4 et 1,8 ml/g, et notamment entre 0,5 et 1,5 ml/g. De

manière préférée, la matrice oxyde présente une surface spécifique S_{BET} d'au moins 250 m²/g, de façon préférée comprise entre 250 m²/g et 700 m²/g et de façon encore plus préférée comprise entre 400 m²/g et 600 m²/g.

[0061] Les paramètres texturaux précités sont déterminés par la technique d'analyse dite de « Volumétrie à l'azote » qui correspond à l'adsorption physique de molécules d'azote dans la porosité du matériau via une augmentation progressive de la pression à température constante. Selon l'invention, la surface spécifique en particulier de la matrice oxyde correspond à la surface spécifique B.E.T. (S_{BET} en m^2/g) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique « *The Journal of American Society* », 1938, 60, 309. La distribution poreuse représentative d'une population de mésopores est déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH obtenue est décrite dans le périodique « *The Journal of American Society* », 1951, 73, 373, écrit par E. P. Barrett, L. G. Joyner et P. P. Halenda. Le volume poreux V est défini comme la valeur correspondant au volume observé pour la pression partielle P/P^0_{max} de l'isotherme d'adsorption - désorption d'azote. Le volume adsorption azote est le volume mesuré pour $P/P^0_{max} = 0,99$, pression pour laquelle il est admis que l'azote a rempli tous les pores. Le diamètre des mésopores ϕ du matériau testé, en particulier de la matrice oxyde, est déterminé par la formule $4000.V/S_{BET}$.

[0062] Eventuellement, la matrice oxyde peut être séchée, préalablement à l'étape b), par exemple dans un four fixe ou circulant, à une température typiquement inférieure ou égale à 500°C, plus particulièrement comprise entre 100 et 300°C, voire entre 100 et 250°C, par exemple pendant 1 à 24 heures, en particulier pendant 2 à 16 heures. Avantageusement, la matrice oxyde qui est mise en contact avec la solution organique à l'étape b) présente une teneur en eau de préférence inférieure ou égale à 5% poids, de manière préférée inférieure ou égale à 2,5% poids, par rapport au poids total de la matrice oxyde. Cependant, la matrice oxyde peut éventuellement comprendre des traces d'eau, par exemple à une teneur supérieure ou égale à 0,5% poids, voire entre 0,5 et 2,5% poids, par rapport au poids total de la matrice oxyde. La présence de traces d'eau dans le support ne semble pas affecter la qualité du catalyseur hétérogène obtenu, en particulier ses performances catalytiques, comme la sélectivité et la productivité, notamment lors de la réaction de conversion d'une charge comprenant de l'éthanol en butadiène. Ainsi, comme l'exigence de travailler avec des matériaux secs est assouplie, les contraintes de manipulation peuvent être atténuées, par exemple : un séchage préalable de la matrice oxyde peut être évité ou être allégé (par exemple un séchage de la matrice oxyde à 100°C pendant 2 heures peut suffire ; le stockage de la matrice oxyde peut être envisagé en particulier sans condition particulière d'humidité ;

la manipulation de la matrice oxyde sous atmosphère sec peut être évitée ; le séchage du solvant organique n'est pas nécessaire . Ainsi, le procédé selon l'invention permet de réduire les consommations énergétiques et le coût du procédé de préparation.

[0063] La matrice oxyde, en particulier à base de silice, peut être commerciale ou bien synthétisée à façon selon les méthodes connues de l'homme du métier. La matrice oxyde, en particulier à base de silice, peut être utilisée directement sous forme de poudre ou bien déjà mise en forme, en particulier sous forme de poudre pastillée, concassée et tamisée, de billes, de pastilles, de granulés, ou d'extrudés (cylindres creux ou non, cylindres multilobés à 2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple, cylindres torsadés), ou d'anneaux, etc., ces opérations de mise en forme étant réalisées par les techniques classiques connues de l'homme du métier. Par exemple, ladite matrice oxyde, en particulier à base de silice, est sous forme de billes ou d'extrudés éventuellement sphéronisés, de préférence de taille comprise entre 0,5 et 10 mm, préférentiellement entre 1,0 et 5 mm.

[0064] La mise en contact à l'étape b), c'est-à-dire le dépôt dudit au moins un précurseur métallique sur ladite matrice oxyde, peut être réalisée par toutes méthodes connues de l'homme du métier. Par exemple et de façon non exhaustive, les méthodes dites d'imprégnation à sec, d'imprégnation en excès, CVD (Chemical Vapor Deposition selon le terme anglosaxon qui correspond au dépôt chimique en phase vapeur), CLD (Chemical Liquid Deposition selon le terme anglosaxon qui correspond au dépôt chimique en phase liquide), etc. peuvent être employées. Par exemple, l'étape b) de la méthode de préparation du catalyseur selon l'invention comprend, de préférence est constituée de : la mise en contact d'un volume de solution organique préparée à l'étape a) avec la matrice oxyde tel que ledit volume de solution organique peut correspondre au volume poreux total ou partiel de ladite matrice oxyde, et l'imprégnation de la solution organique à la surface de ladite matrice oxyde, de manière à assurer la dispersion dudit au moins précurseur métallique sur l'ensemble de la surface de la matrice oxyde. Très avantageusement, la mise en contact et l'imprégnation sont réalisées à une température comprise entre la température ambiante et 80°C et à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 3,0 MPa.

[0065] L'étape b) de dépôt peut éventuellement être suivie d'une étape b') de maturation du solide obtenu, de façon à favoriser davantage la dispersion et la répartition dudit au moins précurseur métallique sur l'ensemble de la surface de la matrice oxyde. Par exemple, l'étape de maturation peut être opérée entre la température ambiante et 80°C et à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 3,0 MPa, pendant une durée entre 1 et 5 h en particulier pendant 2 heures.

[0066] La méthode de préparation du catalyseur selon l'invention comprend également une étape c) de traitement thermique du solide obtenu à l'issue de l'étape b) de dépôt ou

éventuellement de l'étape b') de maturation.

[0067] De préférence, l'étape c) de traitement thermique comprend, de préférence consiste en, un séchage ou un séchage suivi d'une calcination, de manière préférée un séchage suivi d'une calcination. Le séchage est très avantageusement opéré à une température comprise entre 50 et 200°C et de préférence entre 80 et 150°C, pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, avantageusement sous flux gazeux, de préférence sous flux d'air, par exemple dans une étuve. La calcination, lorsqu'elle est réalisée à l'étape c) de la méthode de préparation du catalyseur, est avantageusement opérée sous flux gazeux, de préférence sous flux gazeux comprenant de l'oxygène, par exemple sous flux d'air, à une température comprise entre 350 et 700°C, de préférence entre 450 et 600°C, pendant une durée comprise entre 1 et 6 h et de préférence comprise entre 2 et 4 h.

[0068] Eventuellement, les étapes b) de dépôt et c) de traitement thermique, ou éventuellement les étapes b), b') puis c), peuvent être répétées n fois, n étant un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5. Ainsi, la méthode de préparation du catalyseur peut comprendre une étape d) de répétition, par exemple dans le cas où le catalyseur visé comprend plusieurs éléments métalliques du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5, par exemple l'élément Nb et l'élément Ta ou l'élément Ta et l'élément Zr ; ou de manière à atteindre la teneur visée en l'élément métallique (ou les éléments métalliques) dans le catalyseur préparé ; ou encore dans le cas où plusieurs solutions organiques sont préparées à l'étape a) comme expliqué plus haut dans cette description, etc. Lorsque la méthode de préparation comprend une étape d) de répétition, la solution organique est alors mise en contact avec le solide traité thermiquement à l'étape c) lors de la première répétition, ou avec le solide traité thermiquement à la $(i-1)^{ième}$ étape de traitement thermique lors de la $i^{ième}$ répétition, i étant un nombre entier compris entre 2 et n. Lorsqu'elle comprend une étape d) de répétition, c'est-à-dire la répétition n fois des étapes b) et c), ou éventuellement b), b') et c), la méthode de préparation du catalyseur comprend donc :

[0069] - au moins une étape a) de préparation d'une solution organique (l'étape a) peut elle-aussi être répétée si besoin) ;

[0070] - une étape b) de dépôt, éventuellement suivie d'une étape b') de maturation, puis

[0071] - une étape c) de traitement thermique comprenant avantageusement un séchage ou un séchage puis une calcination ;

[0072] puis n fois la succession de : une étape b) de dépôt, éventuellement suivie d'une étape b') de maturation, suivie d'une étape c) de traitement thermique comprenant avantageusement un séchage ou un séchage puis une calcination, le dernier traitement thermique (c'est-à-dire le $n^{ième}$ traitement thermique) comprenant de préférence un séchage suivi d'une calcination.

[0073] Le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) ou éventuellement de l'étape d), est un catalyseur hétérogène, comprenant au moins un élément métallique du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5, déposé sur un support (ou matrice oxyde) en particulier à base de silice.

[0074] La méthode de préparation peut éventuellement comprendre en outre une étape de mise en forme du catalyseur obtenu, éventuellement suivie d'un post-traitement thermique, en particulier dans le cas où la matrice oxyde utilisée à l'étape b) est sous la forme d'une poudre non mise en forme. Ainsi, lors de cette étape optionnelle de mise en forme, à l'issue de l'étape c) ou éventuellement de l'étape d), le catalyseur peut être mis en forme sous forme de poudre pastillée, concassée, tamisée, de billes, de pastilles, de granulés, ou d'extrudés (cylindres creux ou non, cylindres multilobés à 2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple, cylindres torsadés), ou d'anneaux, etc., ces opérations de mise en forme étant réalisées par les techniques classiques connues de l'homme du métier. De préférence, ledit catalyseur est mis en forme sous forme d'extrudés de taille comprise entre 1 et 10 mm éventuellement sphéronisés. Lors de cette étape optionnelle de mise en forme, le catalyseur peut éventuellement être mélangé avec au moins un matériau oxyde poreux ayant le rôle de liant de façon à générer les propriétés physiques adéquates du catalyseur (résistance mécanique, résistance à l'attrition, etc.). Le matériau oxyde poreux, qui a le rôle de liant, est préférentiellement choisi dans le groupe formé par la silice, la magnésie, les argiles (telles que la kaolinite, l'antigorite, la chrysotile, la montmorillonnite, la beidellite, la vermiculite, le talc, l'hectorite, la saponite, la laponite), l'oxyde de titane, les titanates (par exemple les titanates de zinc, nickel, cobalt), l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cérium, les phosphates de bore et leurs mélanges. De façon très préférée, le liant utilisé est de nature silicique et de préférence à une teneur comprise entre 5 à 60% poids, et de manière préférée entre 10 et 30% poids de liant par rapport à la masse totale du catalyseur final mis en forme et éventuellement post-traité thermiquement. Le post-traitement thermique lorsqu'il est effectué est de même nature et suit les conditions opératoires du traitement thermique de l'étape c).

[0075] Le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape c) ou éventuellement à l'issue de l'étape d), ou encore à l'issue de l'étape optionnelle de mise en forme, comprend au moins un élément métallique choisi parmi les éléments du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5, de préférence parmi l'yttrium, le zirconium, le hafnium, le niobium, le tantale, et leurs mélanges, préférentiellement parmi l'élément tantale, l'élément niobium, l'élément zirconium et leurs mélanges, très préférentiellement l'élément tantale, et de manière préférée à une teneur comprise entre 0,1 et 30% poids, de préférence entre 0,3 et 10% poids, de manière préférée entre 0,5 et 5% poids d'élément(s) métallique(s) par rapport au poids de la matrice oxyde.

[0076] Très avantageusement, le catalyseur obtenu peut être chargé dans tout type de réacteur catalytique connu de l'homme du métier, en particulier un réacteur en mode axial, radial ou un réacteur tubulaire, avec ou sans échange thermique, avec ou sans injection multiple.

[0077] La présente invention concerne ainsi également le catalyseur obtenu par la méthode de préparation selon l'invention, qui comprend au moins un élément métallique choisi dans le groupe des éléments du groupe 3, du groupe 4 et du groupe 5 du tableau périodique, de préférence choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le hafnium, le niobium, le tantale, et leurs mélanges, préférentiellement parmi l'élément tantale, l'élément niobium, l'élément zirconium et leurs mélanges, très préférentiellement l'élément tantale, et une matrice oxyde, de préférence à base de silice. De manière préférée, ledit(ou lesdits) élément(s) métallique(s) est(sont) présent(s) à une teneur comprise entre 0,1 et 30% poids, de préférence entre 0,3 et 10% poids, de manière préférée entre 0,5 et 5% poids d'élément(s) métallique(s) par rapport au poids de la matrice oxyde. Selon un mode de réalisation très préféré, le catalyseur comprend une matrice oxyde à base de silice et entre 0,5 et 5% poids de tantale par rapport au poids de la matrice oxyde. Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur comprend une matrice oxyde à base de silice et entre 0,3 et 10% poids, en particulier entre 0,5 et 5% poids, de zirconium par rapport au poids de la matrice oxyde. Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur comprend une matrice oxyde à base de silice et entre 0,3 et 10% poids, en particulier entre 0,5 et 5% poids, de niobium par rapport au poids de la matrice oxyde.

[0078] La méthode de préparation d'un catalyseur, selon l'invention, permet avantageusement d'obtenir, de manière simple et peu coûteuse, un catalyseur hétérogène comprenant au moins un élément métallique du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5, en particulier l'élément Nb et/ou Ta et/ou Zr, de manière très préférée l'élément Ta, présentant des performances catalytiques, en particulier une sélectivité et une productivité lors de la réaction de conversion d'une charge comprenant de l'éthanol en butadiène, très satisfaisantes voire améliorées par rapport aux catalyseurs de l'état de la technique préparés par voie organique. Une telle méthode de préparation peut également permettre éventuellement d'assurer une bonne dispersion des éléments métalliques du groupe 3, du groupe 4 et/ou du groupe 5 sur l'ensemble de la surface de la matrice oxyde (i.e. une bonne répartition des éléments métalliques dans les particules de support).

[0079] La présente invention concerne encore l'utilisation pour la conversion d'une charge comprenant au moins de l'éthanol en butadiène, d'un catalyseur obtenu par la méthode de préparation selon l'invention, et qui comprend au moins un élément métallique choisi dans le groupe des éléments des groupes 3, 4 et/ou 5 du tableau périodique, de

préférence parmi l'yttrium, le zirconium, le hafnium, le niobium, le tantale, et leurs mélanges, préférentiellement parmi l'élément tantale, l'élément niobium, l'élément zirconium, et leurs mélanges, préférentiellement l'élément tantale, et une matrice oxyde de préférence à base de silice, de préférence à une teneur entre 0,1 et 30% poids, de préférence entre 0,3 et 10% poids, de manière préférée entre 0,5 et 5% poids d'élément(s) métallique(s) par rapport au poids de la matrice oxyde. Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur utilisé comprend une matrice oxyde à base de silice et entre 0,5 et 5% poids de tantale par rapport au poids de la matrice oxyde. L'utilisation du catalyseur obtenu, pour la conversion d'une charge comprenant au moins de l'éthanol en butadiène, se traduit alors par des améliorations des performances catalytiques en particulier en termes de sélectivité et de productivité. Les conditions opératoires pour la réaction de conversion sont de préférence une température comprise entre 250 et 450°C, de préférence entre 270°C et 380°C, préférentiellement entre 300 et 360°C, une pression comprise entre 0,05 et 2,00 MPa, de préférence entre 0,05 et 1,50 MPa, préférentiellement entre 0,08 et 1,00 MPa, et de préférence une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 10 h^{-1}, préférentiellement 0,5 et 5 h^{-1} et de manière préférée entre 1 et 4 h^{-1}. La vitesse spatiale est définie comme le rapport entre le débit massique de charge et la masse de catalyseur. Lorsque la charge traitée comprend également de l'acétaldéhyde, le ratio molaire éthanol/acétaldéhyde est compris entre 1 et 5, de préférence entre 2 et 4.

[0080] La présente invention concerne également, selon un autre aspect, un procédé de conversion en butadiène d'une charge comprenant de l'éthanol et éventuellement de l'acétaldéhyde, qui comprend au moins :

[0081] A) la préparation d'un catalyseur selon la méthode de préparation selon l'invention ;

[0082] B) une étape de conversion en butadiène de la charge comprenant de l'éthanol, de préférence de l'éthanol et de l'acétaldéhyde, de manière préférée dans un ratio molaire de l'éthanol par rapport à l'acétaldéhyde compris entre 1 et 5, de préférence entre 2 et 4, l'étape de conversion étant opérée en présence du catalyseur préparé à l'étape A), et à une température comprise entre 250 et 450°C, de préférence entre 270 et 380°C, préférentiellement entre 300 et 360°C, à une pression comprise entre 0,05 et 2,00 MPa, de préférence entre 0,05 et 1,50 MPa, préférentiellement entre 0,08 et 1,00 MPa, et de préférence à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 10 h^{-1}, préférentiellement entre 0,5 et 5 h^{-1}, de manière préférée entre 1 et 4 h^{-1}.

[0083] Lorsque la charge comprend de l'éthanol et de l'acétaldéhyde, le catalyseur préparé à l'étape A) comprend très préférentiellement l'élément tantale et une matrice oxyde à base de silice, la teneur en élément tantale du catalyseur préparé en A) étant de manière préférée entre 0,3 et 10%, et en particulier entre 0,5 et 5% poids par rapport au poids de la matrice oxyde à base de silice.

[0084] Les exemples qui suivent illustrent l'invention, en particulier des modes de réalisation particuliers de l'invention, sans en limiter la portée.

Exemples

[0085] Des catalyseurs sont préparés comme décrits dans les exemples 1 et 2. Les catalyseurs sont ensuite testés : ils sont utilisés pour convertir une charge comprenant de l'éthanol et de l'acétaldéhyde comme décrit dans les exemples 3 et 4.

[0086] **Exemple 1 : Préparation de catalyseurs à 3% Ta sur de la silice séchée à 100°C pendant 2 heures**

[0087] Des catalyseurs sont préparés à 3% poids de tantale sur des billes de silice (appelé aussi support silicique), le pourcentage de tantale étant donné en poids d'élément tantale par rapport au poids des billes de silice. Pour chacun des catalyseurs, la méthode de préparation est la suivante :

[0088] Le support silicique utilisé pour l'étape d'imprégnation présente les caractéristiques suivantes :

[0089] [Tableaux1]

Caractéristique	Unité	Valeur
Surface BET	m^2/g	450
Volume poreux	ml/g	1,0
Diamètre poreux	nm	10,4
Taille moyenne des billes*	mm	2

[0090] (* : la taille moyenne des billes correspond à un diamètre moyen en nombre des billes de silice.)

[0091] Avant imprégnation, le support est séché en étuve à 100°C pendant 2 heures.

[0092] Dans certains cas, un additif acide, le chlorure d'acétyle (AcCl), est introduit dans un volume $V_{solvant}$ de solvant organique (éthanol), pour former une solution organique. Dans d'autres cas (références), aucun additif n'est introduit dans ledit volume d'éthanol $V_{solvant}$. Le volume de solvant organique $V_{solvant}$ est proportionnel au volume poreux du support silicique et égal au volume poreux total du support silicique utilisé.

[0093] Un précurseur de tantale, le pentachlorure de tantale ($TaCl_5$) ou le pentaéthanoate de tantale ($Ta(OEt)_5$), est ensuite introduit et dilué dans un volume $V_{solvant}$ de solvant organique (références) ou dans la solution organique contenant l'additif acide (chlorure d'acétyle AcCl) à une concentration correspondant à un ratio molaire additif/Ta précis (variant entre 2,5 et 20). La solution organique est ensuite homogénéisée sous agitation.

[0094] La solution organique obtenue est rapidement ajoutée au goutte à goutte et mélangée au support silicique jusqu'à observer une mouillabilité de la surface de ce dernier

(imprégnation à sec). Le solide est alors placé dans une atmosphère saturée en éthanol durant 3 heures. Le solide est ensuite séché à 100°C durant 24 heures dans une étuve, puis calciné sous air à 550°C pendant 4 heures, pour obtenir un catalyseur.

[0095] Les catalyseurs préparés et les paramètres de préparation sont présentés dans le Tableau 2 dans le cas du précurseur $Ta(OEt)_5$ et le Tableau 3 dans le cas du précurseur $TaCl_5$. Le coefficient de répartition du tantale (appelé aussi répartition) dans les billes de silice est également présenté dans les Tableaux 2 et 3.

[0096] Le coefficient de répartition d'un élément (en l'espèce, l'élément tantale) dans une particule de support (en l'espèce, la bille de silice) est calculé à partir d'un profil mesuré par microsonde de Castaing et représente le rapport des concentrations de l'élément (i.e. le tantale) au cœur de la particule de support (en particulier de la bille de silice) par rapport au bord de cette même particule de support (cf. L. Sorbier, Determining the Distribution of Metal by Electron Probe Micro Analysis, in: H. Toulhoat, P. Raybaud (Eds.), Catalysis by Transition Metal Sulphides, Ed. Technip, Paris, 2013, pp. 407–411 et références citées). Une valeur de ce coefficient proche de 1 témoigne d'une répartition homogène de l'élément dans la particule de support (i.e. de Ta dans la bille de silice) ; une valeur s'approchant de 0 est significative d'une répartition de l'élément sur la surface de la particule du support et dite en croute.

[0097] [Tableaux2]

Catalyseur	Selon l'invention	Précurseur métallique	Additif	Additif/Ta (mol/mol)	Solvant	Coefficient de répartition
A	non	$Ta(OEt)_5$	-	0	éthanol	0,45 +/- 0,02
B	oui	$Ta(OEt)_5$	Chlorure d'acétyle	2,5	éthanol	0,62 +/- 0,13
C	oui	$Ta(OEt)_5$	Chlorure d'acétyle	5	éthanol	0,59 +/- 0,11
D	oui	$Ta(OEt)_5$	Chlorure d'acétyle	10	éthanol	0,85 +/- 0,23
E	oui	$Ta(OEt)_5$	Chlorure d'acétyle	20	éthanol	0,73 +/- 0,19

[0098] [Tableaux3]

Catalyseur	Selon l'invention	Précurseur métallique	Additif	Additif/Ta (mol/mol)	Solvant	Coefficient de répartition
F	non	$TaCl_5$	-	0	éthanol	0,65 +/- 0,14
G	oui	$TaCl_5$	Chlorure d'acétyle	10	éthanol	0,81 +/- 0,21

[0099] Il apparait que la répartition du tantale dans les billes de silice est plus uniforme lorsque le catalyseur est conforme à l'invention (catalyseurs B à E et catalyseur G), c'est-à-dire préparé en présence d'un additif acide, le chlorure d'acétyle, quel que soit le précurseur métallique utilisé ($Ta(OEt)_5$ ou $TaCl_5$), par rapport au catalyseur référence correspondant (catalyseur A ou catalyseur F), non conforme préparé à partir du même précurseur métallique ($Ta(OEt)_5$ ou $TaCl_5$) mais sans introduction d'additif dans la solution organique. En effet, dans le cas du précurseur métallique $Ta(OEt)_5$, les coefficients de répartition mesuré pour les catalyseurs conformes B, C, D, E, varient entre 0,59 +/- 0,11 et 0,85 +/- 0,23 alors que le coefficient de répartition du catalyseur A de référence (non conforme) est mesuré égal à 0,45 +/- 0,02. Dans le cas du précurseur métallique $TaCl_5$, le coefficient de répartition mesuré pour le catalyseur G conforme est de 0,81 +/- 0,21 alors que le coefficient de répartition du catalyseur F de référence (non conforme) est mesuré égal à 0,65 +/- 0,14.

[0100] **Exemple 2 : Préparation de catalyseurs à 3% Ta sur de la silice séchée à différentes températures pendant des durées entre 2 et 16 heures**

[0101] Des catalyseurs sont préparés à 3% poids de tantale sur des billes de silice (appelé aussi support silicique), le pourcentage de tantale étant donné en poids d'élément tantale par rapport au poids des billes de silice. Les billes de silice utilisées sont les mêmes, c'est-à-dire ayant les mêmes caractéristiques, que celles utilisées pour les catalyseurs préparés selon l'Exemple 1 (cf. Tableau 1).

[0102] Cependant, avant imprégnation, les billes de silice sont séchées en étuve à différentes températures entre 100°C et 500°C et pendant des durées allant de 2 heures à 16 heures. La teneur en eau résiduelle des billes de silice est déterminée après séchage sur un échantillon de 50 g (cf. Tableau 4 – teneur donnée en pourcentage poids d'eau par rapport au poids total des billes de silice). Elles sont ensuite stockées une nuit en atmosphère sèche avant d'être utilisées pour l'imprégnation.

[0103] Le même protocole d'imprégnation et de traitement thermique que celui décrit dans l'Exemple 1 est suivi. Le précurseur de tantale utilisé pour préparer les catalyseurs selon l'Exemple 2 est le pentaéthanoate de tantale ($Ta(OEt)_5$). Le solvant organique est

l'éthanol et l'additif acide utilisé est le chlorure d'acétyle (AcCl) à un ratio molaire par rapport au tantale, dans la solution organique, de 10.

[0104] Les catalyseurs préparés et les paramètres de préparation sont présentés dans le Tableau 4 Le coefficient de répartition du tantale (appelé aussi répartition) dans les billes de silice est également présenté dans le Tableau 4 pour les catalyseurs préparés. Le coefficient de répartition est mesuré comme expliqué dans l'Exemple 1.

[0105] [Tableaux4]

Catalyseur	Selon l'invention	Protocole de séchage	Teneur en eau résiduelle des billes de silice (% poids)	Additif	Additif/Ta (mol/mol)	Coefficient de répartition
A	non	2h à 100°C	1,6 %	-	0	0,45 +/- 0,02
D	oui	2h à 100°C	1,6 %	AcCl	10	0,85 +/- 0,23
H	oui	16h à 100°C	0,5 %	AcCl	10	0,96 +/- 0,03
I	non	16h à 150°C	0,2 %	-	0	0,41 +/- 0,01
J	oui	16h à 150°C	0,2 %	AcCl	10	0,94 +/- 0,01
K	non	4h à 250°C	0,1 %	-	0	0,56 +/- 0,09
L	oui	4h à 250°C	0,1 %	AcCl	10	0,96 +/- 0,05
M	oui	4h à 350°C	< 0,1 %	AcCl	10	nd*
N	oui	4h à 450°C	< 0,1 %	AcCl	10	nd*
O	oui	4h à 500°C	< 0,1 %	AcCl	10	0,93 +/- 0,15

[0106] * n.d. = non déterminé

[0107] La répartition du tantale dans les billes de silice est plus uniforme dans le cas des catalyseurs D, H, J, L, M, N, O, conformes à l'invention, préparés en présence de chlorure d'acétyle AcCl dans la solution organique, par rapport aux catalyseurs A, I, K, non conformes, préparés sans additif. En effet, le coefficient de répartition du tantale dans les billes de silice séchées est d'au moins 0,85 lorsque la solution organique comprend l'additif acide chlorure d'acétyle AcCl. Au contraire, le coefficient de répartition ne dépasse pas 0,56 lorsque le catalyseur est non conforme, préparé sans additif, même si la silice est séchée de manière poussée, c'est-à-dire pendant 16 heures à 150°C ou pendant 4 heures à 250°C.

[0108] De plus, le coefficient de répartition semble avoir tendance à augmenter et s'approcher davantage de 1, lorsque le support subit un séchage de plus en plus poussé préalablement à l'imprégnation.

[0109] **Exemple 3 : Utilisation des catalyseurs préparés selon l'Exemple 1 pour convertir une charge éthanol-acétaldéhyde en butadiène**

[0110] Description de l'unité de test catalytique

[0111] Le réacteur utilisé consiste en un tube en acier inoxydable de 20 cm de long et de 10 mm de diamètre. Le réacteur est d'abord chargé avec du carborundum puis avec le catalyseur dilué dans du carborundum et enfin avec du carborundum. Le carborundum est inerte vis-à-vis de la charge et n'influe pas sur les résultats catalytiques ; il permet de positionner le catalyseur dans la zone isotherme du réacteur et de limiter les risques de problèmes de transfert de chaleur et de matière, Ia température du réacteur est contrôlée avec un four tubulaire à trois zones de chauffe.

[0112] La charge liquide (mélange d'éthanol et d'acétaldéhyde) est injectée via une pompe HPLC à double piston. Le flux liquide est vaporisé dans les lignes chauffées par un traceur avant d'entrer dans le réacteur et est homogénéisé par le passage dans un mélangeur statique.

[0113] En sortie de réacteur, les produits formés lors de la réaction sont maintenus en phase vapeur pour être analysés en ligne par chromatographie gazeuse (colonne capillaire PONA) pour permettre l'identification la plus précise des centaines de produits formés. Le catalyseur est activé in situ sous azote à la température de test.

[0114] Pour chaque test, le ratio Ethanol/Acétaldéhyde de la charge est fixé à 2,6 (mol/mol), la température à 350°C et la pression à 0,15 MPa.

[0115] Pour chaque catalyseur testé, la valeur de productivité carbone est mesurée à iso-débit de charge (pph constante de 250g/gTa/h, soit une vitesse spatiale 7,5 h^{-1}) tandis que la mesure de sélectivité en butadiène est déterminée à iso-conversion (conversion de charge à 40%). La productivité carbone (qui s'exprime généralement en % poids/poids par heure) correspond au débit massique de butadiène (en g/h), mesuré en sortie de réacteur, par unité de masse d'élément Ta, pour une pph de la charge 250 g/gTa/h. La sélectivité en butadiène (qui s'exprime en % poids/poids) mesurée est une sélectivité carbone et correspond au débit de butadiène mesuré en sortie de réacteur par rapport à la somme des débits des produits carbonés formés (l'éthanol et l'acétaldéhyde non convertis ne sont pas pris en compte dans le calcul de la sélectivité).

[0116] Les résultats obtenus en termes de sélectivité en butadiène et productivité carbone, avec les catalyseurs A à E et F à G préparés comme décrit dans l'Exemple 1 sont présentés dans les Tableaux 5 et 6, sous forme de gain de sélectivité en butadiène par rapport au catalyseur A ou F de référence (i.e. gain de sélectivité = [sélectivité obtenue

avec le catalyseur] – [sélectivité obtenue avec le catalyseur référence correspondant], exprimé en point ou % poids/poids) et sous forme de gain en productivité carbone exprimé relativement à la productivité mesurée pour le catalyseur A ou F de référence correspondant (i.e. gain en productivité = ([productivité obtenue avec le catalyseur] – [productivité obtenue avec le catalyseur référence correspondant]) / [productivité obtenue avec le catalyseur référence correspondant], exprimé en % poids/poids).

[0117] [Tableaux5]

Catalyseur testé	selon l'invention	additif	additif/Ta	solvant	Gain de sélectivité (% poids / poids)	Gain en productivité (%)
A	non	---	0	éthanol	-	-
B	oui	Chlorure d'acétyle	2,5	éthanol	+ 2,8	+ 25%
C	oui	Chlorure d'acétyle	5	éthanol	+ 3,5	+ 32%
D	oui	Chlorure d'acétyle	10	éthanol	+ 4,2	+ 29%
E	oui	Chlorure d'acétyle	20	éthanol	+ 4,2	+ 36%

[0118] [Tableaux6]

Catalyseur testé	selon l'invention	additif	additif/Ta	solvant	Gain de sélectivité (% poids / poids)	Gain en productivité (%)
F	non	---	0	éthanol	-	-
G	oui	Chlorure d'acétyle	10	éthanol	+ 3,7	+ 42%

[0119] Il apparait que quel que soit le précurseur métallique ($TaCl_5$ et $Ta(OEt)_5$) utilisé pour préparer le catalyseur, la présence d'un additif de type chlorure d'hydrogène (HCl ou chlorure d'acétyle) dans la solution organique d'imprégnation, même à faibles quantités (par exemple même pour un ratio molaire additif/Ta de 2,5) permet d'améliorer les performances catalytiques des catalyseurs conformes, par rapport aux catalyseurs de référence (A et F), préparés sans additif dans la solution organique.

[0120] **Exemple 4 : Utilisation des catalyseurs préparés selon l'Exemple 2 pour convertir une charge éthanol-acétaldéhyde en butadiène**

[0121] Les catalyseurs A, D et H à O préparés comme décrit dans l'Exemple 2 sont testés sur l'unité de test catalytique décrite ci-dessus dans l'Exemple 3, dans les mêmes conditions, pour convertir une charge comprenant de l'éthanol et de l'acétaldéhyde (ratio molaire Ethanol/Acétaldéhyde de 2,6).

[0122] Les résultats obtenus en termes de sélectivité en butadiène et productivité carbone, avec les catalyseurs A, D et H à O préparés comme décrit dans l'Exemple 2, sont présentés dans le Tableau 7. Les résultats sont donnés sous forme de gain de sélectivité en butadiène par rapport au catalyseur A de référence (i.e. gain de sélectivité = [sélectivité obtenue avec le catalyseur] – [sélectivité obtenue avec le catalyseur A de référence], exprimé en point ou % poids/poids) et sous forme de gain en productivité carbone exprimé relativement à la productivité mesurée pour le catalyseur A de référence (i.e. gain en productivité = ([productivité obtenue avec le catalyseur] – [productivité obtenue avec le catalyseur A de référence]) / [productivité obtenue avec le catalyseur A de référence], exprimé en % poids/poids).

[0123] [Tableaux7]

Catalyseur	selon l'invention	Protocole de séchage	Additif	Additif/Ta (mol/mol)	Gain de sélectivité (% poids / poids)	Gain en productivité (%)
A	non	2h à 100°C	-	0	-	-
D	oui	2h à 100°C	AcCl	10	+ 4,2	+ 29%
H	oui	16h à 100°C	AcCl	10	+ 4,2	+ 32%
I	non	16h à 150°C	-	0	+ 3,2	+ 25%
J	oui	16h à 150°C	AcCl	10	+ 4,2	+ 29%
K	non	4h à 250°C	-	0	+ 4,2	+ 29%
L	oui	4h à 250°C	AcCl	10	+ 4,4	+ 36%
M	oui	4h à 350°C	AcCl	10	+ 3,8	+ 36%
N	oui	4h à 450°C	AcCl	10	+ 3,7	+ 32%
O	oui	4h à 500°C	AcCl	10	+ 3,3	+ 39%

[0124] Le Tableau 7 montre que la sélectivité en butadiène et la productivité carbone

mesurée lors de la conversion d'une charge éthanol-acétaldéhyde en butadiène sont améliorées dans le cas des catalyseurs conformes à l'invention, préparés en présence de l'additif chlorure d'acétyle et quel que soit le protocole de séchage de la silice, par rapport au catalyseur A de référence, non conforme, préparé sans additif et avec un support silice séché 2 heures à 100°C. En effet, les gains de sélectivité des catalyseurs D, J, L, M, N, O, conformes, varient entre +3,3 points (catalyseur O, préparé avec une silice séchée 4 heures à 500°C) et +4,2 points (catalyseurs D, H, J, préparés avec des billes de silice séchées 2 ou 16 heures à 100°C ou 16 heures à 150°C), voire +4,4 points (catalyseur L, préparé avec une silice séchée 4 heures à 250°C), par rapport à la sélectivité atteinte avec le catalyseur A non conforme et préparé sans additif avec une silice séchée 2 heures à 100°C. Parallèlement, les gains en productivité obtenus avec les catalyseurs conformes varient entre +29% (catalyseurs D et J) et +39% (catalyseur O), relativement à la productivité mesurée pour le catalyseur A non conforme.

[0125] Il apparait aussi que, pour un même protocole de séchage de la silice, les catalyseurs D, J et L, conformes, préparés avec un additif acide et avec des silices séchées respectivement 2h à 100°C, 16h à 150°C et 4h à 250°C, permettent d'atteindre des sélectivités en butadiène et des productivité carbone, améliorées par rapport respectivement aux catalyseurs A, I et K, non conformes, préparés sans additif et avec des silices séchées respectivement 2h à 100°C, 16h à 150°C et 4h à 250°C.

[0126] Le Tableau 7 montre également que le protocole de séchage de la silice, jusqu'à une température de séchage de 250°C, ne semble pas avoir d'effet sur la sélectivité ; en effet, les gains de sélectivité des catalyseurs D, H, J, L, conformes (température de séchage variant entre 100 et 250°C) sont de + 4,2 points pour les catalyseurs D, H, J, et + 4,4 points pour le catalyseur L. Au-delà d'une température de séchage de la silice de 250°C, i.e. à 350°C, 450°C et 500°C, les gains de sélectivité ont tendance à décroitre légèrement et ne sont plus que de +3,8 points, +3,7 points et +3,3 points respectivement. Ainsi, un séchage doux, 2 heures à 100°C, de la silice préalablement à une imprégnation par une solution organique conforme à l'invention semble suffire pour atteindre une sélectivité optimisée, limitant ainsi les contraintes de manipulations et induisant des consommations énergétiques et un coût de production des catalyseurs limités.

Revendications

[Revendication 1] Méthode de préparation d'un catalyseur, comprenant :
a) une étape de préparation d'au moins une solution organique comprenant :
au moins un précurseur métallique d'au moins un élément choisi parmi les éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique,
au moins un additif acide choisi parmi les halogénures d'hydrogène, les précurseurs d'halogénure d'hydrogène, et leurs mélanges, et
un solvant organique,
ledit au moins un précurseur métallique et ledit au moins un additif acide étant présents dans la solution organique dans des quantités telles que le ratio molaire acide/métal entre le nombre de moles d'équivalent d'halogénure d'hydrogène et le nombre de moles du ou des élément(s) métallique(s) apporté(s) par ledit au moins un précurseur métallique est supérieur ou égal à 1 ;
b) une étape de dépôt dudit au moins un précurseur métallique sur une matrice oxyde, par mise en contact de la solution organique préparée à l'étape a) avec ladite matrice oxyde, pour obtenir un solide ;
c) une étape de traitement thermique du solide obtenu à l'issue de l'étape b).

[Revendication 2] Méthode selon la revendication 1, dans laquelle l'élément métallique est choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le hafnium, le niobium, le tantale et leurs mélanges, de préférence parmi le tantale, le niobium, le zirconium et leurs mélanges, préférentiellement l'élément tantale.

[Revendication 3] Méthode selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'halogénure d'hydrogène est choisi parmi le chlorure d'hydrogène, de bromure d'hydrogène, l'iodure d'hydrogène et leurs mélanges, de manière préférée le chlorure d'hydrogène.

[Revendication 4] Méthode selon l'une des revendication 1 à 3, dans laquelle le précurseur d'halogénure d'hydrogène est choisi parmi les halogénures d'acyle, les hydrohalogénures d'alcool, et leurs mélanges, préférentiellement parmi le chlorure de formyle, le chlorure d'acétyle, le chlorure de propionyle, le chlorure de butyryle, le chlorhydrate de méthanol, le chlorhydrate d'éthanol, le chlorhydrate de propanol, le chlorhydrate d'isopropanol, et leurs mélanges, le précurseur d'halogénure d'hydrogène étant de manière très préférée le chlorure d'acétyle.

[Revendication 5] Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le ratio

molaire acide/métal dans l'étape a) est supérieur ou égal à 2, préférentiellement entre 2 et 20, de manière préférée entre 5 et 15.

[Revendication 6] Méthode selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le solvant organique comprend au moins un composé organique choisi parmi les alcools, les acides carboxyliques, les éthers, les esters, les cétones et leurs mélanges, de manière préférée choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le tert-butanol, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, le tétrahydrofurane (THF), l'éther de di-éthyle, l'éther de di-isopropyle, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'iso-propyle, le propanoate d'éthyle, l'acétylacétone et leurs mélanges, en particulier parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le tert-butanol, l'acide acétique, l'acide propionique, l'éther de di-éthyle, l'acétate d'iso-propyle et leurs mélanges.

[Revendication 7] Méthode selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle la matrice oxyde comprend de la silice, préférentiellement au moins 90% poids de silice par rapport à la masse totale de la matrice oxyde.

[Revendication 8] Méthode selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle l'étape c) de traitement thermique comprend un séchage, le séchage étant de préférence opéré à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, préférentiellement sous flux gazeux.

[Revendication 9] Méthode selon la revendication 8, dans laquelle l'étape c) de traitement thermique comprend une calcination à la suite dudit séchage, la calcination étant opérée sous flux gazeux, à une température comprise entre 350 et 700°C, pendant une durée comprise entre 1 et 6 h.

[Revendication 10] Catalyseur obtenu par la méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 9, qui comprend au moins un élément métallique choisi dans le groupe des éléments des groupes 3, 4 et 5 du tableau périodique, de préférence choisi parmi l'yttrium, le zirconium, le hafnium, le niobium, le tantale et leurs mélanges, préférentiellement parmi l'élément tantale, l'élément niobium et/ou l'élément zirconium, de manière très préférée l'élément tantale, et une matrice oxyde de préférence à base de silice.

[Revendication 11] Catalyseur selon la revendication 10, dans lequel ledit au moins un élément métallique est présent à une teneur comprise entre 0,1 et 30% poids, de préférence entre 0,3 et 10% poids, de manière préférée entre 0,5 et 5% poids d'élément(s) métallique(s)par rapport au poids de la

matrice oxyde.

[Revendication 12] Utilisation du catalyseur selon la revendication 10 ou 11 pour convertir une charge comprenant de l'éthanol en butadiène, à une température comprise entre 250 et 450°C, à une pression comprise entre 0,05 et 2,00 MPa.

[Revendication 13] Procédé de conversion en butadiène d'une charge comprenant de l'éthanol, qui comprend :

A) la préparation d'un catalyseur selon la méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 9 ;

B) une étape de conversion en butadiène de la charge comprenant de l'éthanol, opérée en présence du catalyseur préparé à l'étape A), à une température comprise entre 250 et 450°C, à une pression comprise entre 0,05 et 2,00 MPa.

[Revendication 14] Procédé de conversion selon la revendication 13, dans lequel la charge comprend de l'éthanol et de l'acétaldéhyde, de manière préférée dans un ratio molaire de l'éthanol par rapport à l'acétaldéhyde compris entre 1 et 5.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 928335
FR 2313968

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE WPI Week 2023010 Thomson Scientific, London, GB; AN 2022-E7810S XP002811818, -& CN 115 364 844 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP SINOPEC) 22 novembre 2022 (2022-11-22) * abrégé * -----	1-14	B01J 21/06 B01J 21/08 B01J 23/20 B01J 27/08 B01J 37/00 B01J 37/08 C07C 1/20 C07C 1/207 B01J 31/00 B01J 31/36
X	US 2 421 361 A (TOUSSAINT WALTER J ET AL) 27 mai 1947 (1947-05-27) * exemple 3 * -----	1-14	B01J 31/38 B01J 37/02 B01J 38/00 B01J 38/02
X	USHIKUBO TAKASHI ET AL: "Preparation, characterization, and catalytic activities of silica-supported tantalum oxide for the vapor phase decomposition of methyl tert-butyl ether", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 124, no. 1, 1 mars 1995 (1995-03-01), pages 19-31, XP093185029, AMSTERDAM, NL ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/0926-860X(94)00262-2 * abrégé; page 19 * * page 20, alinéa 2.1 - page 21, alinéa 1 * * page 21, alinéa 2.2 * -----	1-11	B01J 38/50 B01J 31/04

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

B01J
C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
12 juillet 2024	Beckmann, Oliver

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2313968 FA 928335

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12-07-2024
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 115364844 A	22-11-2022	AUCUN	
US 2421361 A	27-05-1947	AUCUN	

EPO FORM P0465