(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 748 021**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **96 05260**

(51) Int Cl[6] : **C 07 C 11/09**, C 07 C 5/333

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 25.04.96.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 31.10.97 Bulletin 97/44.

(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 :**

(71) **Demandeur(s) :** *ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANONYME* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** ETIENNE ERIC, CAVANI FABRIZIO et TRIFIRO FERRUCCIO.

(73) **Titulaire(s) :** .

(74) **Mandataire :** CABINET CHAILLOT.

(54) APPLICATION D'UN CATALYSEUR SUPPORTE A BASE D'OXYDE DE CHROME A LA DESHYDROGENATION OXYDANTE D'HYDROCARBURES PARAFFINIQUES EN LES MONOOLEFINES CORRESPONDANTES.

(57) La présente invention porte sur l'utilisation d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome CrO_3 et, le cas échéant, d'au moins un oxyde de métal alcalin, à l'état supporté sur un support poreux, pour la déshydrogénation oxydante d'hydrocarbures paraffiniques pour former les monooléfines correspondantes. L'oxyde de métal alcalin, avantageusement présent, est notamment l'oxyde de potassium. Le procédé de déshydrogénation oxydante consiste à mettre en contact l'hydrocarbure paraffinique avec de l'oxygène moléculaire ou un gaz contenant de l'oxygène, et, le cas échéant, un gaz diluant inerte, ladite réaction pouvant par ailleurs être conduite en présence d'eau. En opérant avec le catalyseur ci-dessus, la déshydrogénation oxydante est effectuée avec un haut rendement à des températures modérées.

FR 2 748 021 - A1

APPLICATION D'UN CATALYSEUR SUPPORTÉ À BASE D'OXYDE DE CHROME A LA DÉSHYDROGÉNATION OXYDANTE D'HYDROCARBURES PARAFFINIQUES EN LES MONOOLÉFINES CORRESPONDANTES

La présente invention porte sur l'application d'un catalyseur supporté, à base d'oxyde de chrome et, le cas échéant, d'au moins un oxyde de métal alcalin, à la déshydrogénation oxydante d'hydrocarbures paraffiniques en les monooléfines correspondantes.

La déshydrogénation de l'isobutane en isobutène et celle du propane en propène est connue par l'utilisation de la déshydrogénation directe à vitesse spatiale réduite (VVH = 100-1000 h^{-1}) et à hautes températures (550 à 750°C). Ce procédé industriel conventionnel présente plusieurs désavantages inhérents :

(1) c'est une réaction endothermique qui demande une quantité d'énergie importante ;

(2) le rendement en isobutène subit un équilibre thermodynamique ; et

(3) aux températures favorisant de hauts rendements en isobutène, la vitesse de désactivation du catalyseur est elle aussi importante par suite d'un dépôt de coke à la surface du catalyseur.

Les catalyseurs utilisés dans l'industrie pour cette déshydrogénation directe incluent du platine déposé sur alumine, du platine déposé sur oxyde d'étain, ainsi que des catalyseurs à base d'oxyde de chrome. On peut ainsi citer la demande de brevet britannique GB-A-2 162 082 qui décrit la déshydrogénation d'hydrocarbures en C_3-C_5 sur un catalyseur obtenu par une pulvérisation d'une solution d'un composé soluble du chrome sur un support d'alumine, suivie par un séchage et une calcination.

Pour la déshydrogénation oxydante d'hydrocarbures paraffiniques pour former les monooléfines correspondantes par mise en contact de l'hydrocarbure avec de l'oxygène moléculaire, la littérature a déjà fait état de nombreux catalyseurs.

On peut citer l'emploi d'un catalyseur de type $NiMoO_4$ (brevet français FR-B-2 642 669) pour la déshydrogénation oxydante d'hydrocarbures paraffiniques contenant de 3 à 6 atomes de carbone. Cependant, dans les exemples, ne sont rapportées que des réactions concernant la transformation du propane en propène à des températures supérieures à 550°C.

Le brevet américain US-A-4 777 319 décrit un procédé de déshydrogénation oxydante du propane, du n-butane et de l'isobutane sur des catalyseurs de type oxydes mixtes de vanadium et de magnésium (V-Mg-O). La conversion de l'isobutane est de 35% et la sélectivité en isobutène est de 22,1% à 540°C.

On peut citer la demande de brevet européen EP-A-0 638 534 qui décrit un catalyseur comprenant du platine déposé sur un mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde de zirconium, pour la déshydrogénation d'un alcane en alcène, effectuée en mélange avec de l'oxygène et en l'absence de vapeur d'eau ajoutée.

Le brevet américain US-A-5 306 585 revendique un procédé d'oxydation des hydrocarbures paraffiniques contenant 2 à 5 atomes de carbone en faisant réagir ledit hydrocarbure paraffinique avec de l'oxygène moléculaire et un tamis moléculaire microporeux de type VAPO-5 comme catalyseur. La conversion de l'isobutane est de 15,6% et la sélectivité en isobutène est de 40,6% à 480°C.

La demande de brevet européen EP-A-0 661 254 décrit l'utilisation de catalyseurs solides superacides, comme une zircone sulfatée, dans la transformation de l'isobutane en isobutène en présence d'agents oxydants contenant de l'oxygène dans des conditions de réaction incluant des températures allant de 260 à 540°C et des pressions élevées (supérieures à 25 bars).

La demande de brevet européen EP-A-0 557 790 décrit un procédé de production de l'isobutène avec une haute sélectivité par déshydrogénation oxydante de l'isobutane en phase gazeuse par l'oxygène moléculaire. Le

catalyseur utilisé est constitué d'un oxyde de phosphore et d'un oxyde d'au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué par le zinc, le nickel, le fer, le chrome, le vanadium, le manganèse, le cobalt, l'argent, le cuivre, le magnésium, le lithium, le scandium, le titane, le gallium, l'yttrium, le zirconium, l'antimoine, le lanthane, le cérium, le samarium, l'ytterbium, le hafnium et le plomb. L'Exemple 16 de cette demande de brevet EP-A-0 557 790 décrit un catalyseur où l'élément choisi est le Fer (III). Ce catalyseur utilisé pour la déshydrogénation oxydante de l'isobutane à 500°C permet d'atteindre une conversion de 12,1% par passe avec une sélectivité en isobutène de 65,9%. Ce type de catalyseur présente le désavantage de donner des produits de craquage puisqu'on obtient également une sélectivité de 20,6% en propène.

Comme décrit ci-dessus, les systèmes catalytiques rapportés jusqu'à présent ne sont capables d'activer sélectivement l'isobutane qu'à hautes températures. Aucun exemple n'a été rapporté dans lequel les niveaux de conversion et de sélectivité en oléfine soient acceptables pour un développement industriel pour des températures de réactions inférieures à 450°C.

La présente invention a pour but de proposer des systèmes catalytiques permettant la déshydrogénation oxydante en phase gazeuse des hydrocarbures avec un haut rendement à températures modérées.

La Société déposante a découvert que ce but peut être atteint si l'on utilise un catalyseur à base d'oxyde de chrome, et, le cas échéant, d'au moins un oxyde de métal alcalin, ce ou ces oxydes étant déposés sur un support poreux. Comme indiqué ci-dessus, ce type de catalyseur est utilisé industriellement dans la production d'oléfines par déshydrogénation catalytique classique des paraffines correspondantes et, plus précisément, dans la déshydrogénation de paraffines ayant de 3 à 5 atomes de carbone. Toutefois, il n'existe aucune suggestion dans la littérature pour utiliser un tel système pour catalyser

l'oxydation d'une paraffine en oléfine en présence d'oxygène moléculaire comme oxydant.

La présente invention a d'abord pour objet l'utilisation d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome CrO_3 et, le cas échéant, d'au moins un oxyde de métal alcalin, à l'état supporté sur un support poreux, pour la déshydrogénation oxydante d'hydrocarbures paraffiniques pour former les monooléfines correspondantes.

L'oxyde de métal alcalin, lorsqu'il est présent, est, de préférence, l'oxyde de potassium.

Le support poreux est notamment choisi parmi l'alumine, la silice, la zircone, le carbure de silicium, l'oxyde de titane et leurs mélanges. L'alumine est le support préféré.

Il n'y a pas de limitation particulière quant à la forme du support. Il peut être sphérique, en pastilles ou en anneaux, avec un diamètre par exemple de 20 μm à 10 mm. On peut citer en particulier des grains de 20 μm dans le cas d'une application en lit fluidisé à 10 mm pour une application en lit fixe. La surface spécifique du support peut être variable, par exemple de 20 m^2/g à 250 m^2/g. Le volume poreux du support peut être de l'ordre de 0,1 à 1,0 cm^3/g.

Les couches de substance catalytiquement active sont formées par imprégnation du support par une solution aqueuse contenant CrO_3 et $K_2Cr_2O_7$ (on peut utiliser aussi Cr_2O_3 ou tout autre type de produit susceptible de se décomposer en oxyde à la calcination, notamment les nitrates, carbonates, sulfates et chlorures), séchage du support pendant 2 à 16 heures à 90 - 150°C, et calcination pendant 2 - 24 heures à 500 - 800°C.

Dans le catalyseur selon l'invention, l'oxyde de chrome est généralement présent à raison de 5 à 30%, en particulier de 5 à 20%, et le ou les oxydes de métal alcalin, en un pourcentage pouvant aller jusqu'à 3%, notamment de 0,01 à 3%, en particulier 0,2 à 2%, ces

pourcentages étant donnés en poids par rapport au poids total du catalyseur proprement dit et du support.

La présente invention a également pour objet un procédé de déshydrogénation oxydante en phase vapeur d'hydrocarbures paraffiniques pour former les monooléfines correspondantes, en particulier pour la déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène, ledit procédé consistant à mettre en contact l'hydrocarbure paraffinique avec de l'oxygène moléculaire ou un gaz contenant de l'oxygène, et, le cas échéant, un gaz diluant inerte, ladite réaction pouvant par ailleurs être conduite en présence d'eau, caractérisé par le fait qu'on opère en présence d'un catalyseur tel que défini ci-dessus, à base d'oxyde de chrome CrO_3 et, le cas échéant, d'au moins un oxyde de métal alcalin, notamment de potassium, à l'état supporté sur un support poreux.

Les conditions de ce procédé sont généralement les suivantes :

- le volume de charge globale par volume de système catalytique global (catalyseur proprement dit + support) par heure est compris entre 360 et 36000 h^{-1}, de préférence entre 720 et 7200 h^{-1} ;
- la réaction est conduite à une température de 200°C à 450°C, de préférence de 250°C à 400°C, sous une pression de 1 à 5 bars absolus, de préférence de 1 à 3 bars ;
- la proportion d'hydrocarbure paraffinique dans le mélange réactionnel (hydrocarbure paraffinique + oxygène + diluant inerte éventuel + eau éventuelle) est comprise entre 5 et 95% en moles, de préférence entre 10 et 50% en moles ;
- la proportion d'eau introduite dans ledit mélange peut aller jusqu'à 30% en moles, en particulier jusqu'à 15% en moles ;
- la proportion de gaz diluant inerte, jusqu'à 15% en moles, étant en particulier de 20 à 60% en moles dans ledit mélange ; et

- le rapport molaire de l'hydrocarbure paraffinique de départ à l'oxygène est généralement compris entre 1:5 et 1:0,05, de préférence entre 1:2 et 1:0,2.

Ce type de réaction se déroule généralement dans un réacteur tubulaire à lit fixe dont le fonctionnement global peut être décrit par le modèle théorique du réacteur piston. Les conditions de marche d'un tel circuit sont notamment les suivantes : sur le catalyseur supporté, que l'on a mélangé de préférence avec des grains de diluant de même diamètre que les grains de catalyseur, tel que la stéatite ou tout autre matériau inerte de basse surface spécifique, pour réduire la formation de points chauds le long du lit catalytique (rapport volumique catalyseur supporté - diluant : 10 : 90 à 100 : 0), on envoie une charge constituée par un mélange gazeux préchauffé constitué de l'hydrocarbure paraffinique, d'oxygène moléculaire, d'eau et d'un diluant gazeux inerte, tel que l'azote ou l'hélium.

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

EXEMPLE 1

Le catalyseur est préparé par imprégnation simultanée d'une alumine commerciale avec du chrome et du potassium, à partir d'une solution contenant CrO_3 et $K_2Cr_2O_7$; le support est une γ-alumine (Harshaw 3916) de 170 m^2/g.

10,94 g de CrO_3 et 1,56 g de $K_2Cr_2O_7$ sont dissous dans de l'eau distillée (la quantité d'eau et calculée de manière à remplir 100% du volume poreux du support). Cette solution est ajoutée goutte à goutte à 100 g de l'alumine.

L'alumine ainsi imprégnée est séchée une nuit à 120°C puis calcinée à 600°C pendant 6 heures. Le catalyseur obtenu contient 12 g de CrO_3 et 0,5 g de K_2O pour 100 g d'alumine.

Pour la déshydrogénation oxydante de l'isobutane, on utilise un réacteur tubulaire opérant à pression

atmosphérique. Il est constitué d'un tube en acier inoxydable de diamètre intérieur de 11,5 mm et de 42 cm de long. Le chauffage est assuré par des résistances électriques.

Dans le lit catalytique, on introduit une gaine d'acier inoxydable de 2 mm de diamètre à l'intérieur de laquelle est inséré un thermocouple coulissant permettant de relever la température de réaction tout le long du lit catalytique.

1,5 ml de catalyseur est utilisé sous forme de grains de diamètre compris entre 0,3 et 0,6 mm. On dilue le catalyseur (dans un rapport volumique 1/1) avec un composé inerte : la stéatite, qui est un silico-aluminate de magnésium calciné à haute température et de basse surface spécifique.

Le mélange réactionnel est constitué de 26% d'isobutane, 13% d'oxygène, 12% de vapeur d'eau et le reste d'un gaz diluant inerte, en l'occurrence de l'hélium (ces pourcentages étant en moles). On fait passer les composants du mélange réactionnel à la vitesse de 1,5 litre normal par heure de manière à avoir un temps de contact par rapport au volume du catalyseur de 3,6 secondes et à la température T indiquée dans le Tableau ci-après. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer leur concentration et notamment la concentration en isobutène. La conversion molaire indiquée dans le tableau ci-après, et exprimée en %, représente l'isobutane total converti ; la sélectivité en isobutène représente le pourcentage d'isobutène obtenu par rapport à l'isobutane converti.

EXEMPLE 2

On reproduit la procédure de préparation du catalyseur de l'Exemple 1 à l'exception suivante près : seuls 12 g de CrO_3 sont dissous pour obtenir la solution

d'imprégnation. Le catalyseur final obtenu contient seulement 12 g de CrO_3 pour 100 g d'alumine.

Ce catalyseur est utilisé dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 1 sauf que la vitesse du mélange réactionnel est augmentée à 2,7 litres normaux par heure de manière à avoir un temps de contact par rapport au volume du catalyseur de 2 secondes. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau ci-après.

EXEMPLE 3

On reprend le catalyseur préparé selon l'Exemple 1, mais on l'utilise dans les conditions décrites dans l'Exemple 2. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau ci-après.

EXEMPLE 4

On reproduit la procédure de préparation du catalyseur de l'Exemple 1, à l'exception suivante près : 8,82 g de CrO_3 et 4,68 g de $K_2Cr_2O_7$ sont dissous pour obtenir la solution d'imprégnation. Le catalyseur final obtenu contient seulement 12 g de CrO_3 et 1,5 g de K_2O pour 100 g d'alumine.

Ce catalyseur est utilisé dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 2 et les résultats obtenus figurent dans le Tableau ci-après.

TABLEAU

Exemple	Température (°C)	Conversion isobutane (%)	Sélectivité isobutène (%)
1	260	4,2	83,1
"	300	10,0	67,3
"	340	16,1	58,2
2	325	7,0	63,4
3	325	11,8	59,9
4	325	14,8	60,9

REVENDICATIONS

1 - Utilisation d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome CrO_3 et, le cas échéant, d'au moins un oxyde de métal alcalin, à l'état supporté sur un support poreux, pour la déshydrogénation oxydante d'hydrocarbures paraffiniques pour former les monooléfines correspondantes.

2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxyde de métal alcalin est l'oxyde de potassium.

3 - Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le support poreux est choisi parmi l'alumine, la silice, la zircone, le carbure de silicium, l'oxyde de titane et leurs mélanges.

4 - Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le support est une alumine.

5 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que l'oxyde de chrome est présent à raison de 5 à 30%, et le ou les oxydes de métal alcalin, en un pourcentage pouvant aller jusqu'à 3%, notamment de 0,01 à 3%, ces pourcentages étant en poids par rapport au poids total du catalyseur proprement dit et du support.

6 - Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que l'oxyde de chrome est présent à raison de 5 à 20%, et le ou les oxydes de métal alcalin, lorsqu'il(s) est (ou sont) présent(s), à raison de 0,2 à 2%, ces pourcentages étant en poids par rapport au poids total du catalyseur proprement dit et du support.

7 - Procédé de déshydrogénation oxydante en phase vapeur d'hydrocarbures paraffiniques pour former les monooléfines correspondantes, ledit procédé consistant à mettre en contact l'hydrocarbure paraffinique avec de l'oxygène moléculaire ou un gaz contenant de l'oxygène, et, le cas échéant, un gaz diluant inerte, ladite réaction pouvant par ailleurs être conduite en présence d'eau, caractérisé par le fait qu'on opère en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome CrO_3 et, le cas échéant,

d'au moins un oxyde de métal alcalin, notamment de potassium, à l'état supporté sur un support poreux.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'hydrocarbure paraffinique est l'isobutane.

9 - Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé par le fait que le support poreux du catalyseur est choisi parmi l'alumine, la silice, la zircone, le carbure de silicium, l'oxyde de titane et leurs mélanges.

10 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé par le fait que l'oxyde de chrome est présent à raison de 5 à 30% en poids, de préférence 5 à 20%, et, lorsqu'il(s) est (ou sont) présent(s), le ou les oxydes de métal alcalin, notamment de potassium, à raison de 0,01 à 3%, de préférence de 0,2 à 2%, ces pourcentages étant en poids par rapport au poids total du catalyseur proprement dit et du support.

11 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé par le fait que le catalyseur supporté se présente sous la forme de grains d'un diamètre de l'ordre de 20 μm à 10 mm, ces grains de catalyseur supporté pouvant être mélangés avec des pastilles ou grains d'au moins un diluant, tel que la stéatite ou tout autre matériau inerte de basse surface spécifique, le rapport volumique catalyseur supporté / diluant pouvant être compris entre 10 : 90 et 100 : 0.

12 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé par le fait que le volume de charge globale par volume de système catalytique global (catalyseur proprement dit + support) par heure est compris entre 360 et 36000 h^{-1}, de préférence entre 720 et 7200 h^{-1}.

13 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température de 200°C à 450°C, de préférence de 250°C à 400°C.

14 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction

sous une pression de 1 à 5 bars absolus, de préférence de 1 à 3 bars.

15 - Procédé selon l'une des revendications 7 à 14, caractérisé par le fait que :

- la proportion d'hydrocarbure paraffinique dans le mélange réactionnel (hydrocarbure paraffinique + oxygène + diluant inerte éventuel + eau éventuelle) est comprise entre 5 et 95% en moles, de préférence entre 10 et 50% en moles ;
- la proportion d'eau introduite dans ledit mélange peut aller jusqu'à 30% en moles, en particulier jusqu'à 15% en moles ;
- la proportion de gaz diluant inerte, jusqu'à 15% en moles, étant en particulier de 20 à 60% en moles dans ledit mélange ; et
- le rapport molaire de l'hydrocarbure paraffinique de départ à l'oxygène est compris entre 1:5 et 1:0,05, de préférence entre 1:2 et 1:0,2.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

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

2748021

N° d'enregistrement national

FA 527826
FR 9605260

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 3 801 672 A (LAIMONIS BAJARS) 2 Avril 1974 * le document en entier * ---	1-15
A	US 4 108 919 A (FREDERIC H. HOPPSTOCK ET AL.) 22 Août 1978 * le document en entier * ---	1-15
D,A	GB 2 162 082 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 29 Janvier 1986 * le document en entier * -----	1-15

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

C07C

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
10 Janvier 1997	Zervas, B

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
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 03.82 (P04C13)