

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 102 373

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

21 N° d'enregistrement national :

19 11836

51 Int Cl⁸ : B 01 J 23/887 (2019.12), B 01 J 37/10

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.10.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.04.21 Bulletin 21/17.

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) : ADISSEO FRANCE S.A.S. Société
par actions simplifiée (SAS) — FR, CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public à
caractère scientifique et technologique — FR et
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 Etablissement
Public — FR.

72 Inventeur(s) : BELLIERE-BACA Virginie, MILLET
Jean-Marc, CHERIFI Aziz et ROCHA Catarina.

73 Titulaire(s) : ADISSEO FRANCE S.A.S. Société par
actions simplifiée (SAS), CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public à
caractère scientifique et technologique, UNIVERSITE
CLAUDE BERNARD LYON 1 Etablissement Public.

74 Mandataire(s) : Cabinet GERMAIN & MAUREAU.

54 catalyseur à base de molybdate de bismuth.

57 L'invention concerne un procédé pour la fabrication
d'un catalyseur d'oxydes mixtes et multiphasique compre-
nant au moins une phase active à base de molybdate de
bismuth et un co-catalyseur à base de molybdate de fer et
d'au moins l'un des deux éléments cobalt et nickel, ledit pro-
cédé comprenant les étapes suivantes :

on prépare un mélange des précurseurs desdits oxydes
mixtes dans un solvant,

on fait réagir lesdits précurseurs par réaction hydrother-
male assistée par microondes, et

on isole les oxydes mixtes pour obtenir le catalyseur.

Un catalyseur et un système catalytique ainsi préparés
font l'objet de l'invention ainsi que les utilisations de ce ca-
talyseur et ce système catalytique, notamment dans l'oxy-
dation du propène en acroléine.

FR 3 102 373 - A1



Description

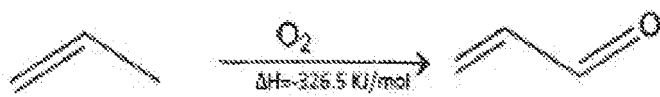
Titre de l'invention : catalyseur à base de molybdate de bismuth

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'oxydes mixtes et multiphasique à base de molybdate de bismuth, un catalyseur et un système catalytique ainsi obtenus et les utilisations de ces derniers dans différentes réactions d'oxydation.

[0002] Les performances du catalyseur ou du système catalytique selon l'invention sont ci-après exposées et démontrées dans la réaction d'oxydation ménagée du propène en acroléine. Ils n'y sont pas restreints et trouvent notamment un intérêt dans la déshydrogénation oxydante du butène en butadiène, l'oxydation de l'isobutène en méthacroléine, l'ammoxydation du propène en acrylonitrile et l'ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile. Toutes ces réactions bien connues sont mises en œuvre à l'échelle industrielle car elles fournissent des monomères sources de la production de nombreux polymères et des précurseurs incontournables dans la synthèse organique. Pour cette raison, elles font continuellement l'objet de recherches en vue de l'amélioration de leurs performances et de la diminution de leur impact écologique.

[0003] L'oxydation ménagée du propène ci-dessous représentée conduit à l'acroléine qui est un intermédiaire de synthèse de la méthionine et ses dérivés, largement exploités en nutrition animale.

[0004] [Chem.1]



[0005] Elle est effectuée en présence d'un catalyseur d'oxydes mixtes et multiphasique, composé d'au moins quatre éléments métalliques : le molybdène et le bismuth, qui forment les phases sélectives du molybdate de bismuth, et une combinaison de métaux à l'état d'oxydation +2 (généralement Ni ou Co) et d'oxydation +3 (généralement le fer) et de molybdène qui forment des phases qui renforcent fortement l'activité catalytique en favorisant la ré-oxydation du catalyseur. Il répond ainsi à la formule minimale $\text{Mo}(\text{Co}/\text{Ni})\text{FeBiO}$ qui est complétée par divers éléments présents en tant qu'éléments dopants et/ou sous forme d'oxydes ou de molybdate, en vue de l'amélioration des propriétés du catalyseur, telle que la sélectivité, la stabilité thermique, la stabilité mécanique...

[0006] Le document US2019/076829A1 décrit un tel catalyseur et entre autres un catalyseur

répondant à la formule suivante :

[0007] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.4}\text{Co}_{4.10}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{O}_x$

[0008] ainsi qu'un procédé pour le préparer comprenant les étapes suivantes :

[0009] on prépare un mélange aqueux des précurseurs des éléments du catalyseur dans des teneurs appropriées pour atteindre la stœchiométrie,

[0010] après ajustement du pH du mélange à 5,5-8,5, on fait réagir lesdits précurseurs par réaction hydrothermale dans un autoclave à une température de 100°C à 600°C, durant 5,5 heures à 48,5 heures, puis

[0011] on récupère le catalyseur.

[0012] Une telle préparation nécessitant des temps de réaction longs, les auteurs ont développé un procédé de fabrication d'un catalyseur du type précité, en remplaçant la réaction hydrothermale ci-dessus par une réaction hydrothermale assistée par microondes. Ils ont découvert que tout en permettant de réduire considérablement la durée de réaction, le catalyseur obtenu présente des caractéristiques inattendues, lui conférant de meilleures propriétés, en particulier une réactivité supérieure.

[0013] Ainsi l'invention concerne un procédé pour la fabrication d'un catalyseur d'oxydes mixtes et multiphasique comprenant au moins une phase active à base de molybdate de bismuth et un co-catalyseur à base de molybdate de fer et d'au moins l'un des deux éléments cobalt et nickel, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

[0014] on prépare un mélange des précurseurs desdits oxydes mixtes dans un solvant,

[0015] on fait réagir lesdits précurseurs par réaction hydrothermale assistée par microondes, et

[0016] on isole les oxydes mixtes pour obtenir le catalyseur.

[0017] Par microondes selon l'invention, on entend des rayonnements intermédiaires entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion, soit les ondes dont la fréquence est comprise entre 800 et 3 000 MHz. En pratique, toutes les longueurs d'ondes n'étant pas autorisées, on préférera, sans bien entendu que l'invention y soit restreinte, les microondes domestiques et utilisées en applications industrielles d'une longueur d'onde à vide d'environ 12 cm, soit d'une fréquence d'environ 2 450 MHz, ainsi que les microondes utilisées en applications industrielles essentiellement, d'une longueur d'ondes à vide d'environ 33 cm, soit d'une fréquence d'environ 915 MHz.

[0018] Le procédé est ci-après décrit plus en détails, les caractéristiques suivantes pouvant être considérées seules ou en une quelconque combinaison entre elles.

[0019] Selon une mise en œuvre particulière du procédé de l'invention, on fait réagir lesdits précurseurs par réaction hydrothermale assistée par microondes en deux fois : à savoir, une première réaction hydrothermale assistée par microondes et une seconde réaction hydrothermale assistée par microondes, entre lesquelles le pH du mélange réactionnel issu de la première réaction hydrothermale assistée par microondes est ajusté à 8-8,5.

- [0020] Plus précisément, dans une première étape de synthèse, on additionne lesdits pré-curseurs et on les fait réagir par une première réaction hydrothermale assistée par microondes, et dans une seconde étape de synthèse, on ajuste le pH du milieu réactionnel à une valeur de préférence de 8-8,5, et on effectue une seconde réaction hydrothermale assistée par microondes, puis on isole le catalyseur microondes.
- [0021] La ou les réactions hydrothermales assistées par microondes sont préférentiellement effectuées à une température ne dépassant pas 300°C, avantageusement de 150°C à 240°C.
- [0022] Comme dit précédemment, le temps de réaction est fortement raccourci et si la ou les réactions hydrothermales assistées par microondes peuvent être réalisées sur une durée de 2 minutes à 10 heures, au bout de quelques heures, voire seulement de quelques minutes, la réaction peut être presque complète.
- [0023] Le catalyseur préparé selon le procédé de l'invention présente facultativement les caractéristiques suivantes, qui peuvent être considérées seules ou en une quelconque combinaison entre elles :
- [0024] il comprend en outre de l'oxyde de molybdène ;
- [0025] il est supporté ; dans le procédé de l'invention, l'addition d'un ou plusieurs matériaux de support, tels que la silice, l'alumine, leurs mélanges, est faite avantageusement avant la ou les réactions hydrothermales assistées par microondes ; bien entendu, un catalyseur non supporté obtenu selon le procédé de l'invention pourra être supporté ensuite selon toute technique bien connue de l'homme du métier
- [0026] la phase active du catalyseur répond à la stœchiométrie suivante $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ avec $2 > x/y > 0,5$ et z est compris entre 6 et 12; de préférence encore, cette stœchiométrie est choisie parmi les suivantes : $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et Bi_2MoO_6 ;
- [0027] la phase active du catalyseur est activée par au moins un métal alcalin, de préférence au moins du potassium ; dans un mode de fabrication avantageux, seule la phase active du catalyseur est activée par un ou des métaux alcalins, comme le potassium ;
- [0028] le co-catalyseur répond à la stœchiométrie suivante $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ où x est un nombre décimal tel que $0 < x < 1$, de préférence tel que $0,5 \leq x \leq 0,9$;
- [0029] le catalyseur répond à la formule $\text{Mo}_m\text{Co}_n\text{Ni}_p\text{Fe}_q\text{Bi}_r\text{M}_s$ où M est un métal alcalin, m , n , p , q , r et s sont des nombres entiers ou décimaux, avec m varie de 1 à 5, n et p varient indépendamment l'un de l'autre de 0 à 1 avec $n + p$ différent de 0, $0 < q \leq 1$, $0 < r \leq 3$ et $0 < s \leq 0,2$.
- [0030] L'invention concerne aussi le catalyseur ainsi obtenu.
- [0031] Dans une mise en œuvre particulière du procédé de l'invention :
- [0032] on prépare un mélange des précurseurs de la phase active dans un solvant, d'une part, et un mélange des précurseurs du co-catalyseur dans le même solvant ou un autre solvant, d'autre part ;

- [0033] on fait réagir, séparément, les précurseurs de la phase active et les précurseurs du co-catalyseur, par réaction hydrothermale assistée par microondes ;
- [0034] on isole respectivement la phase active et le co-catalyseur ; et
- [0035] on assemble la phase active et le co-catalyseur pour obtenir le catalyseur.
- [0036] De préférence, on obtient le ou les mélanges des précurseurs des oxydes mixtes dans un ou des solvants choisis parmi l'eau, les solvants organiques et toute combinaison desdits solvants organiques entre eux ou avec de l'eau.
- [0037] Selon cette mise en œuvre, le catalyseur peut être supporté, ledit procédé comprenant alors l'addition d'un ou plusieurs matériaux de support, et/ou le catalyseur peut comprendre de l'oxyde de molybdène, ledit procédé comprenant aussi l'addition d'oxyde de molybdène, l'addition du ou desdits matériaux de support et/ou de l'oxyde de molybdène étant réalisée lors de la synthèse ou de l'assemblage de la phase active et du co-catalyseur pour obtenir le catalyseur. L'oxyde de molybdène permet d'une part de compenser la perte dans le temps du molybdène qui se vaporise et ainsi conserver la phase active et le co-catalyseur dans un état optimal, et d'autre part, de mouiller la phase active et supprimer des sites non sélectifs. Bien entendu, toute autre phase permettant d'améliorer les propriétés du catalyseur peut être ajoutée.
- [0038] La phase active et le co-catalyseur, pouvant comprendre toute autre phase évoquée précédemment sont chacun obtenus sous forme de poudre généralement. Leur assemblage pour obtenir le catalyseur peut se faire par tout moyen permettant un amalgame aussi complet que possible. Il peut ainsi être effectué par cobroyage ou toute autre technique de mélangeage. A cette étape aussi, toute autre phase ou un ou des matériaux de support peuvent être ajoutés.
- [0039] Comme indiqué précédemment, ce procédé permet de fabriquer un catalyseur d'oxydes mixtes et multiphasique qui se révèle performant dans de nombreuses réactions catalytiques, parmi lesquelles : l'oxydation du propène en acroléine, la déshydrogénation oxydante du butène en butadiène, l'oxydation de l'isobutène en méthacroléine, l'ammoxydation du propène en acrylonitrile et l'ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile.
- [0040] L'invention concerne aussi un système catalytique comprenant séparément au moins une phase active à base de molybdate de bismuth et un co-catalyseur à base de molybdate de fer et d'au moins l'un des deux éléments cobalt et nickel. En vue de son utilisation, les phases séparées sont assemblées comme indiqué précédemment, par exemple par cobroyage.
- [0041] Ce système catalytique qui peut être obtenu selon le procédé décrit ci-dessus, comprend les caractéristiques avantageuses suivantes, considérées seules ou en une quelconque combinaison :
- [0042] la phase active répond à la stœchiométrie suivante $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ avec $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ où

$2 > x/y > 0,5$ et z est compris entre 6 et 12; de préférence encore, cette stœchiométrie est choisie parmi les suivantes : $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et Bi_2MoO_6 ;

- [0043] la phase active est activée par au moins un métal alcalin, de préférence au moins du potassium ; avantageusement seule cette phase est activée par un métal alcalin ;
- [0044] le co-catalyseur catalyseur répond à la stœchiométrie suivante $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ où x est un nombre décimal tel que $0 < x < 1$, de préférence tel que $0,5 \leq x \leq 0,9$;
- [0045] la teneur en phase active est inférieure ou égale à 50% en poids par rapport au poids du système catalytique, de préférence elle varie de 10% à 45%.
- [0046] L'invention concerne aussi toute utilisation d'un système catalytique tel que défini ci-dessus, en particulier pour l'une au moins des réactions catalytiques suivantes : l'oxydation du propène en acroléine, la déshydrogénation oxydante du butène en butadiène, l'oxydation de l'isobutène en méthacroléine, l'ammoxydation du propène en acrylonitrile et l'ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile.
- [0047] Avant d'illustrer les mises en œuvre des différents objets de l'invention, certains termes/expressions sont définies.
- [0048] Par mélange des précurseurs d'oxydes mixtes dans un solvant, on comprend notamment une solution ou une suspension desdits précurseurs dans le solvant.
- [0049] Par isolement du catalyseur, ou de l'une de ses phases, en particulier la phase active ou le co-catalyseur, on entend toutes les opérations de traitement bien connues de l'homme du métier, telles que la récupération depuis le milieu de réaction hydrothermale liquide, le lavage, le séchage, et tout autre traitement conduisant à la séparation du catalyseur ou de l'une de ses phases, en vue de leur utilisation dans une réaction catalytique.
- [0050] Dans les exemples qui suivent, l'activité de catalyseurs de l'invention et d'un système catalytique de l'invention est comparée à celle d'un catalyseur dit industriel, c'est-à-dire préparé par calcination. Le procédé de sa fabrication était le suivant :
- [0051] L'heptamolybdate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, a été employé comme précurseur de molybdène, tandis que tous les autres métaux autres que cations ont été ajoutés sous forme de nitrates. La solubilité des précurseurs dans l'eau étant très élevée, les gammes de concentrations désirées ont été facilement obtenues. D'autre part, le nitrate de bismuth étant immédiatement hydrolysé en oxy-nitrate de bismuth insoluble dans l'eau, $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$, et afin de favoriser la dissolution complète du bismuth peu soluble dans l'eau, une première solution a été préparée en dissolvant 2g d'acide tartrique à 100 ml d'eau déminéralisée ayant été précédemment acidifiée avec 1,5 ml d'acide nitrique (65 %). Après l'addition du nitrate de bismuth, la solution a été chauffée à 60°C et maintenue sous agitation pendant 30 min, jusqu'à ce qu'une solution incolore et claire ait été obtenue. L'addition du fer, du cobalt et du potassium sous forme de nitrate a été exécutée dans cet ordre et chaque nouveau sel a été ajouté

seulement après la dissolution complète du précédent. Finalement, les solutions 1 et 2 ont été mélangées sous agitation et gardées à 60°C pendant 3 heures. La suspension résultante a été complètement évaporée dans un four à 120°C. Finalement, le produit obtenu a été calciné à 350°C pendant 2 heures pour décomposer les nitrates résiduels et ensuite chauffé à 500°C à la vitesse de 5°C/min et maintenu à cette température pendant 2 heures.

[0052] **Exemple 1 : Synthèse d'un catalyseur de l'invention par réaction hydrothermale assistée par microondes**

[0053] Le catalyseur préparé répond à la formule BiMoFeCoK , il a été fabriqué comme suit :



[0054] De l'acétate (ou du nitrate) de bismuth, du nitrate de fer et du nitrate de cobalt (ou/et nickel) ont été dissous dans 10 ml de H_2O pour former la solution 1. Dans un deuxième temps, une quantité stœchiométrique d'heptamolybdate d'ammonium a été dissoute dans 10 ml de H_2O pour former la solution 2. Ensuite, la solution 1 a été lentement ajoutée à la solution 2 pour former une suspension, qui a été gardée sous agitation pendant 1 heure. Le pH du mélange a été ajusté à 1,8 par le complément de HNO_3 ou NH_4OH . La suspension a été alors réchauffée à 150°C via l'irradiation par microondes et gardée à cette température pendant 10 minutes dans une première étape. Une fois la première étape terminée, on ajoute du KOH et on basifie le mélange à pH 8,5 en ajoutant de l'ammoniac 32%. La suspension a été alors réchauffée à 200°C via l'irradiation par microondes et gardée à cette température pendant 30 minutes. Le solide obtenu a été récupéré par centrifugation, lavé deux fois avec 10 ml de H_2O et une fois avec 10 ml d'éthanol et séché finalement pendant 16 heures à 120°C.

[0055] Les variations suivantes ont été testées : solvants, pH, temps de réaction (2 minutes à 96 h), température d'irradiation (150-240°C), stœchiométrie $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_c\text{Mo}_b\text{K}_a$ avec $0 \leq a, b, c, x, y, z \leq 15$.

[0056] Une mise en œuvre du procédé est représentée dans le tableau 1 suivant :

[0057]

[Tableaux1]

	Acétate de bismuth $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Bi}$, Heptmolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
	 	
Etape 1	Agitation pendant 1 heure	
	Ajustement du pH par HNO_3	
	Chauffage aux microondes à 150°C , pendant 10 min	
Etape 2	+ KOH et ajustement pH par NH_4OH	
	Chauffage aux microondes à 200°C , pendant 30 min	
	Centrifugation et lavage	

[0058] **Exemple 2 : Synthèse d'un système catalytique de l'invention par réaction hydrothermale assistée par microondes**

[0059] Les catalyseurs industriels contiennent actuellement plusieurs phases types MoO_3 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$, NiMoO_4 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$...

[0060] Les deux phases les plus utiles sont $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. La phase mixte de fer/cobalt molybdène étant très difficile à synthétiser via la méthode de précipitation/calcination à cause de l'oxydation du Fer II en Fer III, la synthèse de cette phase à l'échelle industrielle n'est pas envisageable. En effet, il se forme toujours du $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

[0061] Les deux phases ont pu être synthétisées selon un procédé de l'invention impliquant une synthèse hydrothermale assistée par microondes, qui permet de s'affranchir de l'oxydation du fer. via le protocole suivant :

$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

[0062] Du nitrate de bismuth, et de l'acide nitrique, ont été dissous dans 150 ml d'eau bi-distillée. Une deuxième solution a été préparée en dissolvant l'heptamolybdate d'ammonium dans 100 mL d'eau bi-distillée. Les deux solutions ont ensuite été mélangées et le mélange résultant a été maintenu sous agitation pendant 10 minutes à 300 tr / min, le pH a été ajusté à 1 par addition d'hydroxyde d'ammonium, Il a ensuite été transféré dans un flacon de Téflon de 1 L pour l'irradiation par microondes.

[0063] La synthèse hydrothermale assistée par microondes a été effectuée à 150°C pendant 10 minutes. Après le traitement aux microondes, le produit recueilli a été récupéré par centrifugation à 3000 tr / min, puis lavé deux fois avec de l'eau désionisée et de l'éthanol. Finalement, l'échantillon a été séché à 90°C pendant 8 heures.

$\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ avec $0,5 < x < 0,9$

[0064] Une première solution de molybdate de sodium, a été dissoute dans 250 mL de H_2O

bi-distillée. Du chlorure de fer II, et du nitrate de cobalt hexahydraté ont ensuite été dissous dans 250 ml de triéthylèneglycol. Les deux solutions ont ensuite été mélangées et la solution résultante a été maintenue sous agitation pendant 10 minutes à 300 tr/min. La solution est alors transférée dans un flacon de Téflon de 1 L pour l'irradiation par microondes. La synthèse hydrothermale assistée par microondes a été réalisée à 150°C pendant 10 min. Après le traitement par microondes, le produit collecté a été récupéré par centrifugation à 3000 tr/min, puis lavé deux fois avec de l'eau et de l'éthanol. Enfin, l'échantillon était séché à 90°C pendant 8 heures.

Exemple 3 :

[0065] Dans cet exemple, le catalyseur préparé par microondes a été testé dans la réaction d'oxydation ménagée du propène en acroléine et comparé à isomasse avec le catalyseur industriel préparé par calcination. La stœchiométrie du catalyseur est : $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{7,12}\text{Fe}_{1,8}\text{Bi}_{0,65}\text{K}_x$.

[0066] Le test se fait sous un flux de gaz constitué de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$: 1/1,5/8,6, pour un débit total de gaz de 60 ml/min avec 250 mg de catalyseur et à 350°C. Le tableau 2 ci-dessous donne la conversion en propène et la sélectivité en acroléine après 48h sous flux gazeux.

[0067] [Tableaux2]

	Catalyseur industriel	Catalyseur microondes
Conversion du propène	11 %	34 %
Sélectivité en acroléine	94 %	92 %

Exemple 4

[0068] Dans cet exemple, des catalyseurs préparés par microondes et présentant différentes stœchiométries en Mo ont été comparés entre eux dans la réaction d'oxydation ménagée du propène en acroléine.

[0069] Le test se fait sous un flux de gaz constitué de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$: 1/1,5/8,6, pour un débit total de gaz de 60 ml/min avec 250mg de catalyseur et à 350°C. Le tableau 3 ci-dessous donne la conversion en propène et la sélectivité en acroléine après 48h sous flux gazeux.

[0070]

[Tableaux3]

	Mo₈ Co_{7.12} Fe_{1.8} Bi_{0.65} K_x	Mo₁₀ Co_{7.12} Fe_{1.8} Bi_{0.65} K_x	Mo₁₂ Co_{7.12} Fe_{1.8} Bi_{0.65} K_x
Conversion du propène	2 %	5 %	34 %
Sélectivité en acroléine	69%	95 %	92 %

Exemple 5

[0071] Dans cet exemple, des catalyseurs préparés par microondes et présentant différentes stœchiométries en Bi ont été comparés entre eux dans la réaction d'oxydation ménagée du propène en acroléine.

[0072] Le test se fait sous un flux de gaz constitué de C₃H₆/O₂/N₂: 1/1,5/8,6, pour un débit total de gaz de 60 ml/min avec 250mg de catalyseur et à 350°C. Le tableau 4 ci-dessous donne la conversion en propène et la sélectivité en acroléine après 48h sous flux gazeux.

[0073] [Tableaux4]

	Mo₁₂ Co_{7.12} Fe_{1.8} Bi_{0.65} K_x	Mo₁₂ Co_{7.12} Fe_{1.8} Bi_{0.5} K_x	Mo₁₂ Co_{7.12} Fe_{1.8} Bi_{0.2} K_x
Conversion du propène	34 %	10 %	11 %
Sélectivité en acroléine	92 %	93 %	94 %

Exemple 6

[0074] Dans cet exemple, le catalyseur préparé par microondes a été testé dans la réaction d'oxydation ménagée du propène en acroléine. La stœchiométrie du catalyseur MW est : Mo₁₂Co_{7,12}Fe_{1,8}Bi_{0,65}K_x

[0075] Le test se fait sous un flux de gaz constitué de C₃H₆/O₂/N₂: 1/1,5/8,6, pour un débit total de gaz de 60 ml/min avec 250mg de catalyseur et à 350°C. Le tableau 5 ci-dessous donne la conversion en propène et la sélectivité en acroléine après 358h sous flux gazeux

[0076] [Tableaux5]

	Catalyseur microondess
Conversion du propène	22 %
Sélectivité en acroléine	96 %

Exemple 7

[0077] Dans cet exemple, le catalyseur préparé par microondes avec du nickel a été testé dans la réaction d'oxydation ménagée du propène en acroléine. La stoechiométrie de ce catalyseur est : $\text{Mo}_{12} \text{Co}_4 \text{Ni}_{3,12} \text{Fe}_{1,8} \text{Bi}_{0,65} \text{K}_x$.

[0078] Le test se fait sous un flux de gaz constitué de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$: 1/1,5/8,6, pour un débit total de gaz de 60 ml/min avec 250mg de catalyseur et à 350°C. Le tableau 6 ci-dessous donne la conversion en propène et la sélectivité en acroléine après 48h sous flux gazeux.

[0079] [Tableaux6]

	Catalyseur $\text{Mo}_{12} \text{Co}_4 \text{Ni}_{3,12} \text{Fe}_{1,8} \text{Bi}_{0,65} \text{K}_x$
Conversion du propène	11 %
Sélectivité en acroléine	92 %

Exemple 8

[0080] Dans cet exemple, le catalyseur préparé par microondes est préparé par mélanges mécanique des phases utiles : $\text{Fe}_x \text{Co}_{1-x} \text{MoO}_4$ et $\text{Bi}_2 \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$.

[0081] [Tableaux7]

%m $\text{Fe}_{0,67} \text{Co}_{0,33} \text{MoO}_4$*	%m $\text{Bi}_2 \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$	Conversion du propène (%)	Sélectivité en acroléine (%)
100	0	2 ± 1 %	21 ± 2 %
90	10	68 ± 1 %	77 ± 2 %
80	20	70 ± 1 %	73 ± 2 %
70	30	73 ± 1 %	76 ± 2 %
60	40	70 ± 1 %	74 ± 2 %
0	100	6 ± 1 %	74 ± 2 %

* **$\text{Fe}_x \text{Co}_{1-x} \text{MoO}_4$ avec $x = 0,67$**

[0082] Le test se fait sous un flux de gaz constitué de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$: 1/1,5/8,6, pour un débit total de gaz de 60 ml/min avec 250mg de catalyseur et à 350°C. Le tableau 7 ci-dessous donne la conversion en propène et la sélectivité en acroléine après 48h sous flux gazeux.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé pour la fabrication d'un catalyseur d'oxydes mixtes et multi-phasique comprenant au moins une phase active à base de molybdate de bismuth et un co-catalyseur à base de molybdate de fer et d'au moins l'un des deux éléments cobalt et nickel, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare un mélange des précurseurs desdits oxydes mixtes dans un solvant,
 - on fait réagir lesdits précurseurs par réaction hydrothermale assistée par microondes, et
 - on isole les oxydes mixtes pour obtenir le catalyseur.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir lesdits précurseurs par réaction hydrothermale assistée par microondes en deux fois, une première réaction hydrothermale assistée par microondes et une seconde réaction hydrothermale assistée par microondes, entre lesquelles le pH du mélange réactionnel issu de la première réaction hydrothermale assistée par microondes est ajusté à 8-8,5.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur comprend de l'oxyde de molybdène, ledit procédé comprenant l'addition d'oxyde molybdène lors de la synthèse ou de l'assemblage de la phase active et du co-catalyseur pour obtenir le catalyseur.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur est supporté, ledit procédé comprenant l'addition d'un ou plusieurs matériaux de support, avant la ou les réactions hydrothermales assistées par microondes.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la ou les réactions hydrothermales assistées par microondes sont effectuées à une température de 150°C à 240°C.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la ou les réactions hydrothermales assistées par microondes sont réalisées sur une durée de 2 minutes à 10 heures.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on prépare les précurseurs d'oxydes mixtes pour obtenir une phase active du catalyseur répondant à la stœchiométrie suivante Bi_xMo_y

- O_z où $2 > x/y > 0,5$ et z est compris entre 6 et 12; de préférence cette stœchiométrie est choisie parmi $Bi_2Mo_3O_{12}$, $Bi_2Mo_2O_9$ et Bi_2MoO_6 .
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on additionne du potassium pour activer la phase active du catalyseur.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on prépare les précurseurs pour d'oxydes mixtes pour obtenir un co-catalyseur répondant à la stœchiométrie suivante $Fe_xCo_{1-x}MoO_4$ où x est un nombre décimal tel que $0 < x < 1$, de préférence tel que $0,5 \leq x \leq 0,9$.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on prépare les précurseurs d'oxydes mixtes pour obtenir un catalyseur répondant à la formule $Mo_mCo_nNi_pFe_qBi_rM_s$ où M est un métal alcalin, m , n , p , q , r et s sont des nombres entiers ou décimaux, avec m varie de 1 à 5, n et p varient indépendamment l'un de l'autre de 0 à 1 avec $n + p$ différent de 0, $0 < q \leq 1$, $0 < r \leq 3$ et $0 < s \leq 0,2$.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que :
- on prépare un mélange des précurseurs de la phase active dans un solvant, d'une part, et un mélange des précurseurs du co-catalyseur dans le même solvant ou un autre solvant, d'autre part ;
 - on fait réagir, séparément, les précurseurs de la phase active et les précurseurs du co-catalyseur, par réaction hydrothermale assistée par microondes ;
 - on isole respectivement la phase active et le co-catalyseur ; et
 - on assemble la phase active et le co-catalyseur pour obtenir le catalyseur.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on obtient le ou les mélanges des précurseurs des oxydes mixtes dans un ou des solvants choisis parmi l'eau, les solvants organiques et toute combinaison desdits solvants organiques entre eux ou avec de l'eau.
- [Revendication 13] Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le catalyseur est supporté, ledit procédé comprenant l'addition d'un ou plusieurs matériaux de support, et/ou le catalyseur comprend de l'oxyde

de molybdène, ledit procédé comprenant l'addition d'oxyde de molybdène, l'addition du ou desdits matériaux de support et/ou de l'oxyde de molybdène étant réalisée lors de la synthèse ou de l'assemblage de la phase active et du co-catalyseur pour obtenir le catalyseur.

- [Revendication 14] Catalyseur comprenant au moins une phase active à base de molybdate de bismuth et un co-catalyseur à base de molybdate de fer et d'au moins l'un du cobalt et du nickel, obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 .
- [Revendication 15] Catalyseur selon la revendication 14, caractérisé en ce que la phase active répond à la stœchiométrie suivante $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ où $2 > x/y > 0,5$ et z est compris entre 6 et 12; de préférence cette stœchiométrie est choisie parmi $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et Bi_2MoO_6 .
- [Revendication 16] Catalyseur selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que la phase active est activée par au moins un métal alcalin, de préférence au moins du potassium.
- [Revendication 17] Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que le co-catalyseur catalyseur répond à la stœchiométrie suivante $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ où x est un nombre décimal tel que $0 < x < 1$, de préférence tel que $0,5 \leq x \leq 0,9$.
- [Revendication 18] selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que la teneur en phase active est inférieure ou égale à 50% en poids par rapport au poids du système catalytique, de préférence elle varie de 10% à 45%.
- [Revendication 19] Utilisation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, pour l'une au moins des réactions catalytiques suivantes : l'oxydation du propène en acroléine, la déshydrogénation oxydante du butène en butadiène, l'oxydation de l'isobutène en méthacroléine, l'ammoxydation du propène en acrylonitrile et l'ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 875513
FR 1911836

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		
Y,D	US 2019/076829 A1 (SPRENGER PAUL [DE] ET AL) 14 mars 2019 (2019-03-14) * alinéas [0194], [0195], [0201] - [0203]; revendication 1; tableau 1 * * alinéa [0209]; tableau 2 * * revendication 7 *	1-19	B01J23/887 B01J37/10
Y	UDALOVA O V ET AL: "Action of Co-Mo-Bi-Fe-Sb-K Catalysts in the Partial Oxidation of Propylene to Acrolein: 1. The Composition Dependence of Activity and Selectivity", KINETICS AND CATALYSIS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 46, no. 4, 1 juillet 2005 (2005-07-01), pages 535-544, XP019298402, ISSN: 1608-3210 * page 537, colonne de droite, dernier alinéa - page 538, colonne de gauche, alinéa 1; tableau 1 * * page 537, colonne de gauche, alinéa 3 - alinéa 5; tableau 2 *	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C07C
Y	EP 1 693 106 A1 (ROHM & HAAS [US]) 23 août 2006 (2006-08-23) * alinéas [0001], [0002], [0006], [0035] - [0037]; tableau 2 * * alinéa [0013] *	1-19	
		----- -/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juillet 2020		Beckmann, Oliver	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 875513
FR 1911836

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		
Y	G. HIDALGO ET AL: "Microwave-assisted hydrothermal synthesis, characterization and catalytic performance of Fe ₂ (MoO ₄) ₃ in the selective oxidation of propene", CATALYSIS TODAY, 1 mai 2019 (2019-05-01), XP055716022, AMSTERDAM, NL ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.021 * page 2, colonne de gauche, alinéa 2.1 * * page 2, colonne de droite, alinéa 2.3 * * page 6, colonne de droite, dernier alinéa *	1-19	
A	KIRSTEN SCHUH ET AL: "Bismuth Molybdate Catalysts Prepared by Mild Hydrothermal Synthesis: Influence of pH on the Selective Oxidation of Propylene", CATALYSTS, vol. 5, no. 3, 10 septembre 2015 (2015-09-10), pages 1554-1573, XP055360122, CH ISSN: 2073-4344, DOI: 10.3390/catal5031554 * page 1556, alinéas 1,2 * * page 1566, alinéa 3.1 *	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	SCHUH KIRSTEN ET AL: "Selective oxidation of propylene to acrolein by hydrothermally synthesized bismuth molybdates", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 482, 4 juin 2014 (2014-06-04), pages 145-156, XP029040387, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2014.05.038 * page 155, colonne de droite, alinéa 4. *	1-19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juillet 2020		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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1911836 FA 875513**

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 **20-07-2020**
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
US 2019076829 A1	14-03-2019	CN 109070061 A	21-12-2018
		EP 3219386 A1	20-09-2017
		EP 3429748 A1	23-01-2019
		JP 2019509889 A	11-04-2019
		US 2019076829 A1	14-03-2019
		WO 2017157837 A1	21-09-2017

EP 1693106 A1	23-08-2006	BR PI0600235 A	03-10-2006
		CN 1817457 A	16-08-2006
		EP 1693106 A1	23-08-2006
		JP 2006218478 A	24-08-2006
		KR 20060090925 A	17-08-2006
		TW 200633779 A	01-10-2006
		US 2006183626 A1	17-08-2006
