

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 janvier 2017 (19.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/009105 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 37/03 (2006.01) **C07C 1/20** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) **B01J 35/10** (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) **B01J 23/06** (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) **B01J 23/68** (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01) **B01J 23/847** (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2016/065821

(22) Date de dépôt international :

5 juillet 2016 (05.07.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1556664 13 juillet 2015 (13.07.2015) FR

(71) Déposants : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison (FR). **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : **CADRAN, Nicolas**; 0013 Rue Baudin, 69600 Oullins (FR). **CHAUMONNOT, Alexandra**; 0148 B Av des Frères Lumière, 69008 Lyon (FR). **LAMBERT, Arnold**; 0081 Che Neuf, 42410 Chavanay (FR).

(74) Mandataire : **IFP ENERGIES NOUVELLES**; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : MESOPOROUS MIXED-OXIDE CATALYST INCLUDING SILICON

(54) Titre : CATALYSEUR OXYDE MIXTE MESOPOREUX COMPRENANT DU SILICIUM

(57) Abstract : The invention relates to a mesoporous mixed-oxide catalyst including silicon and at least one metal M chosen from the group made up of the elements of groups 4 and 5 of the periodic table and the mixtures thereof, the mass of metal M making up from 0.1 to 20% of the mass of the mixed oxide. The catalyst is preferably prepared by the modern metal-organic sol-gel process. The invention also relates to the use of the catalyst to convert ethanol into butadiene.

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur oxyde mixte mésoporeux comprenant du silicium et au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 4 et 5 du tableau périodique et leurs mélanges, la masse de métal M étant comprise entre 0,1 et 20% de la masse de l'oxyde mixte. De préférence, le catalyseur est préparé par la voie sol-gel moderne métallo-organique. L'invention concerne aussi l'utilisation du catalyseur pour la conversion de l'éthanol en butadiène.



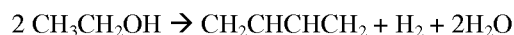
WO 2017/009105 A1

CATALYSEUR OXYDE MIXTE MESOPOREUX COMPRENANT DU SILICIUM

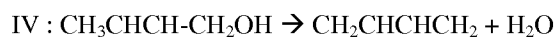
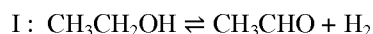
État de la technique antérieure

Le butadiène est largement utilisé dans l'industrie chimique notamment en tant que réactif pour la production de polymères. Actuellement, le butadiène est presque entièrement produit à partir d'unités de vapocraquage dont il constitue un sous-produit valorisable. La fluctuation du prix du pétrole et la demande toujours plus importante de cet intermédiaire chimique ont rendu son prix très volatil, ce qui incite à une diversification des moyens d'approvisionnement. Il est ainsi bien connu de l'Homme du métier que le 1,3-butadiène peut être produit à partir d'éthanol. Deux procédés ont été industrialisés à grande échelle : le "S. K. Process" et le "Carbide Process". Dans le "S. K. Process", le 1,3-butadiène est produit à partir d'éthanol en une étape, alors que dans le "Carbide Process", le 1,3-butadiène est produit en deux étapes : de l'éthanol est tout d'abord converti en acétaldéhyde, puis un mélange éthanol-acétaldéhyde est converti en 1,3-butadiène. La principale distinction entre les catalyseurs mis en jeu dans ces procédés est que l'un (SK Process) est capable de déshydrogéner l'éthanol en acétaldéhyde tout en produisant du butadiène à partir du mélange ainsi formé alors que l'autre ne l'est pas d'où la nécessité d'une première étape de déshydrogénation sur un catalyseur spécifique. Les éléments chimiques constitutifs du catalyseur les plus efficaces pour cette méthode de production du butadiène sont le magnésium, le tantale, le zirconium, le hafnium, avec des sélectivités en butadiène situées entre 50 et 69%, le niobium (ou colombium) étant considéré comme un élément peu attractif avec des sélectivités inférieures à 40% (B. B. Corson , H. E. Jones , C. E. Welling , J. A. Hinckley , E. E. Stahly *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42 (2), p 359–373).

Quel que soit le procédé (une ou deux étapes), le bilan global de la réaction principale s'écrit comme suit :



Derrière ce bilan global se cachent de nombreuses réactions chimiques comprenant une réaction de déshydrogénation permettant de générer de l'acétaldéhyde (I), une réaction d'aldolisation/crotonisation de l'acétaldéhyde en crotonaldéhyde (II), une réaction de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) entre l'éthanol et le crotonaldéhyde (III) et finalement une étape de déshydratation de l'alcool crotylique en butadiène (IV).



Cette multiplicité de réactions chimiques est à l'origine de nombreux sous-produits si l'enchaînement des étapes ne se fait pas dans l'ordre précisé ci-dessus, avec notamment la présence de réactions de déshydratation et de condensation secondaires. De plus, d'autres réactions peuvent se produire (comme l'isomérisation, la cyclisation, la réaction de Diels et Alder, etc.) augmentant encore le nombre de sous-produits. A ce stade, notons que, suivant

la nature du catalyseur mis en œuvre pour la transformation de l'éthanol (ou du mélange éthanol-acétaldéhyde) en 1,3-butadiène, la répartition desdits sous-produits peut fortement évoluer. Ainsi, l'ajout d'un élément acide fera augmenter la production de produits de déshydratation (par exemple l'éthylène ou le diéthyléther) tandis que l'ajout d'un élément basique favorisera la formation de produits de condensation multiples (par exemple les hexènes ou les hexadiènes).

Conséquemment, quel que soit le procédé (une ou deux étapes), la sélectivité de la transformation de l'éthanol (ou du mélange éthanol-acétaldéhyde) en 1,3-butadiène est modérée. Or, en raison du prix relativement élevé de la matière première, l'étude économique du procédé montre que l'efficacité de la transformation de la charge constitue un levier important pour assurer sa viabilité. De nombreux efforts ont donc été déployés pour maximiser cette sélectivité.

En particulier, lors du développement du procédé de production de butadiène à partir d'un mélange éthanol/acétaldéhyde (procédé en deux étapes), le meilleur catalyseur trouvé a été un oxyde de tantale déposé sur une silice amorphe (*Ind. Eng. Chem.*, 1949, 41, p 1012-1017). La sélectivité en butadiène était de 69% pour une conversion initiale de la charge de 34%. Il a également été montré que l'emploi de ce même catalyseur dans une unité industrielle "Carbide" conduisait à la formation des impuretés (sous-produits) majoritaires suivantes : diéthyléther (23% poids des impuretés), éthylène (11% poids des impuretés), hexènes, hexadiènes (11% poids des impuretés), etc. (W. J. Toussaint, J. T. Dunn, D. R. Jackson, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1947, 39 (2), p 120-125). Malgré la présence de sous-produits, leur formation est limitée par les propriétés d'acidobasicité relativement faibles de l'élément tantale. Ce dernier permet également de catalyser très efficacement les réactions II, III et IV. Un de ses uniques inconvénients réside dans son prix.

En effet, d'après le rapport écrit en 2012 par Jonathan Burla, Ross Fehnel, Philip Louie et Peter Terpeluk de l'université de Pennsylvanie et intitulé « TWO-STEP PRODUCTION OF 1,3-BUTADIENE FROM ETHANOL », le prix de la silice se situe autour de \$0,96/lb et celui du tantale autour de \$162/lb. A titre indicatif, les cours actuels du niobium et du zirconium se situent quant à eux autour de \$20/lb et \$1/lb, soit environ un rapport de prix d'un ordre de grandeur entre le niobium et le tantale et de deux ordres de grandeur entre le zirconium et le tantale.

Diverses études ont alors été réalisées pour optimiser l'efficacité du tantale et/ou substituer cet élément. Pour exemple, la demande WO 2014/061917 cherche à améliorer le catalyseur à base de tantale via l'utilisation d'un support silicique caractérisé par des mésopores de taille et de morphologie uniformes et répartis de façon périodique au sein du matériau (silice dite mésostructurée). Le brevet US 2421361 (W. J. Toussaint, J. T. Dunn, *Carbide and Carbon Chemical Corporation*, 1947) décrit, quant à lui, un procédé pour la préparation de butadiène qui comprend la transformation d'un aldéhyde mono-oléfinique acyclique (crotonaldéhyde ou acétaldéhyde) et d'un alcool monohydroxylé (éthanol) sur un catalyseur du groupe de l'oxyde de zirconium, l'oxyde de tantale, l'oxyde de niobium et l'une des combinaisons de ces oxydes avec de la silice. Cependant,

d'après les exemples fournis, l'oxyde de tantale utilisé seul reste le meilleur catalyseur pour convertir le mélange spécifique éthanol/acétaldéhyde. D'après *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42 (2), p 359–373, les meilleures associations pour la transformation du mélange éthanol/acétaldéhyde sont : Ta-Cu, Ta-Zr, Zr-Nb, Zr-Ti et Zr-Th déposés sur un support silicique (brevets US2374433, US2436125, US2438464, US2357855, US2447181). Plus récemment, la plupart des études ont cherché à éliminer complètement le tantale de la formulation catalytique, notamment grâce à l'utilisation de l'élément zirconium ou magnésium :

- la demande WO 2014/199349 (BASF) utilise une association Zr, Zn, Cu,
- la demande WO 2014/180778 (Synthos) revendique une association Zr, Zn, La,
- la demande WO 2014/049158 (Lanxess) utilise un oxyde mixte Mg-Si dopé par des éléments comme Ti, V, Mo, Mn, Cu, Ni, Zn ou Cr,
- la demande WO 2013/125389 (Daicel) revendique l'utilisation d'un oxyde mixte Mg-Si dopé par un métal appartenant aux colonnes 4 à 13,
- la demande WO 2012/015340 (Unisit) utilise l'association d'un élément à l'état métallique de la colonne 11 et d'un oxyde métallique choisi parmi le magnésium, le titane, le zirconium, le tantale et le niobium.

Résumé de l'invention

L'invention concerne un catalyseur oxyde mixte mésoporeux comprenant du silicium et au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 4 et 5 du tableau périodique et leurs mélanges, la masse de métal M étant comprise entre 0,1 et 20% de la masse de l'oxyde mixte, ledit oxyde mixte résultant de la combinaison d'atomes d'oxygène avec au moins l'élément silicium et l'élément M.

L'invention concerne également l'utilisation de ce catalyseur pour la production de 1,3-butadiène à partir d'une charge comprenant au moins de l'éthanol à une température comprise entre 300 et 400°C, une pression comprise entre 0,15 et 0,5 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹.

Intérêt de l'invention

La présente invention décrit un procédé de production du butadiène avec un seul réacteur ou avec un enchainement de réacteurs mettant en œuvre un catalyseur comprenant, et avantageusement constitué d'un oxyde mixte mésoporeux amorphe comprenant l'élément silicium, au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 4 et 5 du tableau périodique et leurs mélanges, c'est-à-dire de la classification périodique des éléments, et optionnellement au moins un métal M' choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 11 et 12 du tableau périodique et leurs mélanges, avantageusement un liant, et avantageusement un adjuvant organique. Un avantage de la présente invention utilisant ledit catalyseur est une amélioration du maintien des performances catalytiques au cours de la durée de vie du catalyseur, c'est-à-dire d'un cycle catalytique à un autre. Un autre aspect de l'invention est une augmentation du nombre de régénérations possibles et donc de la durée de vie du catalyseur.

Exposé de l'invention

L'invention concerne un catalyseur comprenant, et de préférence constitué d'un oxyde mixte mésoporeux, avantageusement amorphe, comprenant du silicium, au moins un métal choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 4 et 5 du tableau périodique et leurs mélanges et optionnellement au moins un métal choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 11 et 12 du tableau périodique et leurs mélanges, avantageusement un liant, et son utilisation comme catalyseur pour la production de butadiène à partir d'une charge comprenant au moins de l'éthanol ainsi que son procédé de préparation.

On entend par oxyde mixte un solide résultant de la combinaison d'atomes d'oxygène avec au moins deux autres éléments différents de ce dernier, ces éléments étant liés par liaison covalente. Ledit oxyde mixte comprend au moins l'élément silicium comme premier élément additionnel à l'oxygène. Ledit oxyde mixte comprend également au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 4 et 5 du tableau périodique et leurs mélanges. La présence du silicium et du métal M définissent des oxydes mixtes dits « binaires » dénommés, par exemple, Ta-Si, Nb-Si, Zr-Si, etc. dans la suite du texte de la présente invention. Il est également possible de combiner au moins deux métaux M tels que définis précédemment de façon à obtenir des oxydes mixtes à trois éléments (ternaires), à quatre éléments, etc. De préférence, ledit métal M est choisi dans le groupe constitué par le tantale, le niobium, le zirconium et leurs mélanges. De façon encore plus préférée, ledit métal M est choisi dans le groupe constitué par le tantale et le niobium pris seul ou en mélange.

Ledit oxyde mixte peut également comprendre de façon optionnelle un métal M', en plus du silicium et du métal M. Ledit métal M' est un métal choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 11 et 12 du tableau périodique et leurs mélanges. La présence du silicium, du métal M et du métal optionnel M' définissent des oxydes mixtes dits « ternaires » dénommés, par exemple, Ta-Si-Ag, Nb-Si-Zn, etc. dans la suite du texte de la présente invention. Il est également possible de combiner au moins deux métaux M' tels que définis précédemment de façon à obtenir des oxydes mixtes à quatre éléments, etc. De préférence, ledit métal M' est choisi dans le groupe constitué par l'argent, le cuivre, le zinc et leurs mélanges.

Ledit oxyde mixte comprend au moins un M, la masse dudit métal M étant comprise entre 0,1 et 20%, de préférence entre 0,3 et 10%, de façon préférée entre 0,5 et 5% et de manière très préférée entre 0,5 et 2% de la masse de l'oxyde mixte.

Ledit oxyde mixte comprend avantageusement un métal M', la masse de métal M', lorsque celui-ci est présent, étant comprise entre 0,1 et 20%, de préférence entre 0,3 et 10%, de façon préférée entre 0,5 et 5% et de manière très préférée entre 0,5 et 2% de la masse de l'oxyde mixte.

Par oxyde mixte comprenant un élément A, la masse de l'élément A étant comprise, ou représentant entre, x et y% de la masse de l'oxyde mixte, on entend que ledit oxyde mixte comprend entre x et y parties en poids dudit élément A pour 100 parties en poids dudit oxyde mixte.

Ledit oxyde mixte est mésoporeux, c'est-à-dire qu'il se caractérise par la présence de pores dont la taille varie entre 2 et 50 nm selon la classification de l'IUPAC (K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603). En plus d'être mésoporeux, ledit oxyde mixte peut être mésostructuré (c'est-à-dire présenter des mésopores de taille uniforme et répartis de façon périodique dans la matrice) ou bien à porosité hiérarchisée (présence de micropores et/ou macropores additionnelle aux mésopores). De façon préférée, ledit oxyde mixte est mésoporeux à porosité non organisée sans micropores. Des résultats particulièrement avantageux sont obtenus via l'emploi d'un oxyde mixte ayant une surface spécifique d'au moins 250 m²/g, de façon préférée une surface spécifique d'au moins 400 m²/g et de façon encore plus préférée une surface spécifique d'au moins 600 m²/g. De même, le volume poreux dudit oxyde mixte est de préférence d'au moins 1 ml/g et de façon plus préférée d'au moins 1,3 ml/g. De plus, le diamètre moyen des pores (ou taille de pores) dudit oxyde mixte est de préférence d'au moins 4 nm, de façon préférée compris entre 4,5 et 17 nm et de façon encore plus préférée compris entre 4,5 et 10 nm.

Le catalyseur selon l'invention peut avantageusement comprendre au moins un matériau oxyde poreux ayant le rôle de liant de façon à générer les propriétés physiques du catalyseurs adéquates au procédé (résistance mécanique, résistance à l'attrition, etc.).

Ledit matériau oxyde poreux est préférentiellement un matériau oxyde poreux choisi dans le groupe formé par la silice, la magnésie, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cérium, les phosphates de bore et les mélanges d'au moins deux des oxydes cités ci-dessus. On peut utiliser également les titanates, par exemple les titanates de zinc, nickel, cobalt. Il est encore possible d'employer des argiles simples, synthétiques ou naturelles de type phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ou phyllosilicate 3:1 trioctaédrique telles que la kaolinite, l'antigorite, la chrysotile, la montmorillonite, la beidellite, la vermiculite, le talc, l'hectorite, la saponite, la laponite. Ces argiles peuvent être éventuellement délaminnées. Les divers mélanges utilisant au moins deux des composés cités ci-dessus conviennent également pour assurer le rôle de liant.

De façon très préférée, le liant utilisé est de nature silicique. Pour exemple et de façon non exhaustive, le dit liant silicique peut être sous le forme de poudres ou de solutions colloïdales.

De préférence, ledit catalyseur comprend de 5 à 60% poids, et de manière préférée entre 10 et 30% poids de liant silicique, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

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. On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. (S_{BET} en m²/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 ainsi 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 $P/P_{\max}^0$ de l'isotherme d'adsorption - désorption d'azote. Dans l'exposé qui suit, le diamètre des mésopores ϕ de l'oxyde mixte selon l'invention est déterminé par la formule $4000.V/S_{\text{BET}}$.

Pour assurer les performances catalytiques du catalyseur selon l'invention, il convient de contrôler au mieux les propriétés texturales dudit oxyde mixte (pour assurer une bonne diffusion des réactifs et des produits de la réaction), de même que la réactivité de surface (nature, force et nombre des sites actifs) en jouant simultanément sur la composition chimique et le degré d'homogénéité dudit oxyde mixte (formation privilégiée de liaisons M-O-Si, avec M = métal, O= oxygène et Si = silicium). Conséquemment, ledit catalyseur peut être préparé par toutes méthodes connues de l'Homme du métier permettant le contrôle susmentionné. En particulier, les voies de synthèse pour obtenir ces solides peuvent être des méthodes de synthèse « traditionnelles » inorganiques (précipitation/gélification à partir de sels) ou « modernes » métallo-organiques (précipitation/gélification à partir d'alcoxydes), ces méthodes pouvant être dénommées de façon simplifiée méthodes « sol-gel ». Ces méthodes « sol-gel » sont basées sur des réactions chimiques d'hydrolyse (voire de complexation) et de condensation de précurseurs moléculaires (sels ou alcoxydes), opérées le plus souvent à pression atmosphérique et température ambiante en milieu aqueux ou aquo-organique. Il est également possible d'employer des méthodes « sol-gel » combinées à l'utilisation de procédés de synthèse spécifiques comme le spray-drying (encore appelé atomisation), le dip-coating, etc. Ces méthodologies de synthèse, comparativement à d'autres voies conventionnelles, permettent de mieux contrôler la pureté, la composition chimique, l'homogénéité et la texture d'oxydes mésoporeux. De préférence, le procédé de préparation employé pour synthétiser le catalyseur selon l'invention est la voie sol-gel moderne métallo-organique par précipitation/gélification comprenant au moins les étapes suivantes :

- (a) dissolution d'au moins un précurseur alcoxyde de formule $\text{Si}(\text{OR})_{4-a}\text{R}'_a$ où $\text{R} = \text{H}$, méthyle, éthyle et R' est une chaîne alkyle ou une chaîne alkyle fonctionnalisée de l'élément Si en milieu aqueux, organique ou aquo-organique (de préférence aquo-alcoolique), éventuellement en présence d'un acide ou d'une base, de façon à former une solution, éventuellement colloïdale,
- (b) ajout à la solution obtenue lors de l'opération (a) d'au moins un précurseur du métal M, à l'état pur ou dissout dans un milieu adapté compatible avec ladite solution issue de l'opération (a). L'opération (b) peut être répétée autant de fois que nécessaire, notamment lors de l'ajout non conjoint d'éléments M distincts (systèmes ternaires, quaternaires, etc.),
- (c) précipitation de l'oxyde mixte à base de Si, et d'au moins le métal M par ajout d'un acide, d'une base ou par application d'une température spécifique de réaction,
- (d) filtration suivie de lavages éventuels ou évaporation de la suspension obtenue lors de l'opération (c),

(e) au moins un traitement thermique, avantageusement hydrothermique, de l'oxyde mixte obtenu à l'étape (d) (séchage et/ou calcination, et/ou steaming, etc.) de façon à obtenir le catalyseur utilisé selon l'invention. De préférence, l'oxyde mixte obtenu à l'issue de l'étape d) est séché puis calciné. L'étape de séchage peut être réalisé en étuve dans une gamme de température de 20 à 200°C, de préférence de 50°C à 150°C et de manière préférée de 100°C à 130°C durant une période inférieure à 72 h et de préférence inférieure à 24 h. L'étape de calcination peut être réalisée sous air en étuve dans une gamme de température de 300 à 800°C, de façon préférée de $T = 450^{\circ}\text{C}$ à $T = 700^{\circ}\text{C}$ et de façon encore plus préférée de $T = 540^{\circ}\text{C}$ à $T = 700^{\circ}\text{C}$ durant une période inférieure à 24 h et de préférence inférieure à 12 h.

Par compatible, on entend que ledit milieu ne démixe ni ne précipite lorsqu'il est mis en contact avec la solution issue de l'opération (a) dans les conditions de l'étape (b).

Les précurseurs de l'élément Si et d'au moins le métal M utilisés lors de l'opération (a) peuvent être tout composé comprenant l'élément Si ou M et pouvant libérer cet élément en solution sous forme réactive. Ainsi, le(s) précurseur(s) d'au moins dudit métal M sont avantageusement un sel inorganique dudit métal M de formule MZ_n , ($n = 3$ ou 4), Z étant un halogène, le groupement NO_3 , le groupement sulfate ou un perchlorate. Le(s) précurseur(s) d'au moins dudit métal M considéré(s) peu(ven)t être aussi un(des) précurseur(s) alcoxydes de formule $\text{M}(\text{OR})_n$ où R = éthyle, isopropyle, n-butyle, s-butyle, t-butyle, etc. ou un précurseur chélaté tel que $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$, avec $n = 3$ ou 4 . Le(s) précurseur(s) d'au moins dudit métal M considéré(s) peuvent encore être un(des) oxyde(s) ou un(des) hydroxyde(s) dudit métal M. Le précurseur silicique est, quant à lui, obtenu à partir de toute source de silice et avantageusement d'un précurseur silicate de sodium de formule Na_2SiO_3 , d'un précurseur chloré de formule SiCl_4 , d'un précurseur alcoxyde de formule $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R = H, méthyle, éthyle ou d'un précurseur chloroalcoxyde de formule $\text{Si}(\text{OR})_{4-a}\text{Cl}_a$ où R = H, méthyle, éthyle, a étant compris entre 0 et 4. Le précurseur silicique peut également avantageusement être un précurseur alcoxyde de formule $\text{Si}(\text{OR})_{4-a}\text{R}'_a$ où R = H, méthyle, éthyle et R' est une chaîne alkyle ou une chaîne alkyle fonctionnalisée, par exemple par un groupement thiol, amino, β dicétone, acide sulfonique, a étant compris entre 0 et 4. Un précurseur silicique préféré est le tétraéthylorthosilicate (TEOS).

De manière préférée, ledit métal M n'est pas imprégné. De manière très avantageuse, ledit métal M est incorporée uniquement à l'étape b) du procédé de préparation du catalyseur selon l'invention.

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé sous forme de poudre ou avantageusement mis en forme dans une étape f) sous forme 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 selon l'invention est obtenu à l'issue d'une étape f) de mise en forme sous forme d'extrudés de taille comprise entre 1 et 10 mm. Cependant, il n'est pas exclu que lesdits matériaux obtenus soient ensuite, par

exemple introduits dans un équipement permettant d'arrondir leur surface, tel qu'un drageoir ou tout autre équipement permettant leur sphéronisation.

5 Lors de l'étape f) de mise en forme, le catalyseur selon l'invention peut éventuellement comprendre, et donc être mélangé avec, au moins un matériau oxyde poreux ayant le rôle de liant de façon à générer les propriétés physiques du catalyseurs adéquates au procédé (résistance mécanique, résistance à l'attrition, etc.).

10 Ledit matériau oxyde poreux est préférentiellement un matériau oxyde poreux choisi dans le groupe formé par la silice, la magnésie, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cérium, les phosphates de bore et les mélanges d'au moins deux des oxydes cités ci-dessus. On peut utiliser également les titanates, par exemple les titanates de zinc, nickel, cobalt. Il est encore possible d'employer des argiles simples, synthétiques ou naturelles de type phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ou phyllosilicate 3:1 trioctaédrique telles que la kaolinite, l'antigorite, la chrysotile, la montmorillonite, la beidellite, la vermiculite, le talc, l'hectorite, la saponite, la laponite. Ces argiles peuvent être éventuellement délaminnées. Les divers mélanges utilisant au moins deux des
15 composés cités ci-dessus conviennent également pour assurer le rôle de liant.

De façon très préférée, le liant utilisé est de nature silicique. Pour exemple et de façon non exhaustive, le dit liant silicique peut être sous la forme de poudres ou de solutions colloïdales.

20 De préférence, ledit catalyseur comprend de 5 à 60% poids, et de manière préférée entre 10 et 30% poids de liant silicique, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale dudit catalyseur.

Éventuellement, au moins un adjuvant organique est également mélangé au cours de ladite étape f) de mise en forme. La présence dudit adjuvant organique facilite la mise en forme par extrusion. Ledit adjuvant organique
25 peut avantageusement être choisi parmi le méthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, le carboxyméthylcellulose et l'alcool polyvinylique. La proportion dudit adjuvant organique est avantageusement comprise entre 0 et 20% en poids, de préférence entre 0 et 10% en poids et de manière préférée entre 0 et 7% en poids, par rapport à la masse totale dudit matériau mis en forme.

30 Dans ce cas particulier d'une mise en forme du catalyseur selon l'invention consécutive à l'étape e) de traitement thermique du procédé de préparation, ladite étape de traitement thermique peut être reconduite après mise en forme.

35 L'ajout éventuel d'au moins un métal M' choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 11 et 12 du tableau périodique et leurs mélanges peut être réalisé selon toutes les méthodes connues de l'Homme du métier et à n'importe quelles étapes de synthèse et/ou de mise en forme dudit catalyseur selon l'invention. De plus, l'emploi d'au moins deux métaux M et éventuellement M' distincts (systèmes ternaires, quaternaires, etc.) rend possible l'incorporation d'au moins les métaux M ou M' additionnel à n'importe quelles étapes de synthèse

et/ou de mise en forme dudit oxyde mixte utilisé comme catalyseur selon l'invention et ceci par toutes les méthodes connues de l'Homme du métier.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur selon l'invention pour la conversion d'une charge comprenant au moins de l'éthanol en butadiène, se traduisant par des avantages de performances significatifs, en particulier par une stabilité accrue. Les conditions représentatives pour cette réaction (conditions pour lesquelles une meilleure productivité et une meilleure sélectivité sont observées) sont une température comprise entre 300 et 400°C, de préférence entre 320°C et 380°C, une pression comprise entre 0,15 et 0,5 MPa, de préférence entre 0,15 et 0,3 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹ de préférence entre 1 et 4 h⁻¹ et, dans le cas du procédé « deux étapes » où ladite charge comprend de l'éthanol et de l'acétaldéhyde, un ratio massique éthanol/acétaldéhyde compris entre 1 et 30, de manière préférée entre 2 et 10. La vitesse spatiale est définie comme le rapport entre le débit massique de charge et la masse de catalyseur.

L'invention est illustrée au moyen des exemples qui suivent.

Exemples

Exemple 1 : préparation du catalyseur A à base de 2%Ta/SiO₂ (2% poids en Ta par rapport à la masse de la silice) obtenu par imprégnation à sec du précurseur tantale associé à la surface d'une silice commerciale Davisil 636 (comparatif)

2,68 g d'éthoxyde de tantale (Ta(OCH₂CH₃)₅) sont dilués dans 96 ml d'éthanol. Cette solution est rapidement ajoutée au goutte à goutte et mélangée à 60 g de la silice Davisil 636 (SBET ≈ 500 m²/g, Vp ≈ 0,9 ml/g et φ ≈ 7 nm, granulométrie : 200-500 microns) 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, séché à 100°C durant 24 heures. Le catalyseur A est obtenu par calcination du solide séché sous air à 550°C pendant 4 heures.

Exemple 2 : préparation du catalyseur oxyde mixte Ta-Si B comprenant 2% en poids de métal Ta par rapport à la masse de la silice, obtenu par la voie sol-gel moderne métallo-organique (selon l'invention)

A une solution contenant 55 ml de tétraéthylorthosilicate (TEOS, Si(OCH₂CH₃)₄) et 150 ml d'éthanol sont ajoutés 12,5 ml d'une solution d'acide nitrique à 68% (volumique) à température ambiante. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 30 min. 0,66 g d'éthoxyde de tantale (Ta(OCH₂CH₃)₅) sont alors ajoutés au goutte à goutte en conditions inertes au précédent mélange. 50 ml d'une solution d'ammoniaque à 14% (volumique) sont alors ajoutés. Le système se trouble et un gel se forme. 19 ml d'éthanol sont alors ajoutés pour permettre une agitation supplémentaire durant 3 heures. Le gel final est filtré, lavé à l'éthanol puis séché à 100°C durant 24 heures. Le catalyseur K est obtenu par calcination du solide séché sous air à 550°C pendant 4 heures. Le catalyseur B obtenu se caractérise par les données texturales suivantes : S_{BET} = 710 m²/g, Vp = 1,42 ml/g et φ = 11,7 nm.

Exemple 3 : préparation du catalyseur C à base de 2%Nb/SiO₂ (2% poids en Nb par rapport à la masse de la silice) obtenu par imprégnation à sec du précurseur niobium associé à la surface de la silice commerciale Davisil 636 (comparatif)

4,24 g d'oxalate de niobium et d'ammonium pentahydraté sont dilués dans 80 ml d'eau. Cette solution est rapidement ajoutée au goutte à goutte et mélangée à 50 g de la silice Davisil 636 (SBET $\approx$ 500 m²/g, Vp $\approx$ 0,9 ml/g et $\phi \approx$ 7 nm, granulométrie : 200-500 microns) jusqu'à observer une mouillabilité de la surface de ce dernier (imprégnation à sec). Le solide est alors placé dans une atmosphère saturée en eau durant 3 heures, séché à 100°C durant 24 heures. Le catalyseur C est obtenu par calcination du solide séché sous air à 550°C pendant 4 heures.

Exemple 4 : préparation du catalyseur oxyde mixte Nb-Si D comprenant 2% en poids de métal Nb par rapport à la masse de la silice obtenu par la voie sol-gel moderne métallo-organique (selon l'invention)

A une solution contenant 55 ml de tétraéthylorthosilicate (TEOS, Si(OCH₂CH₃)₄) et 150 ml d'éthanol sont ajoutés 12,5 ml d'une solution d'acide nitrique à 68% (volumique) à température ambiante. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 30 min. 0,96 g d'éthoxyde de niobium (Nb(OCH₂CH₃)₅) sont alors ajoutés au goutte à goutte en conditions inertes au précédent mélange. 50 ml d'une solution d'ammoniaque à 14% (volumique) sont alors ajoutés. Le système se trouble et un gel se forme. 19 ml d'éthanol sont alors ajoutés pour permettre une agitation supplémentaire durant 3 heures. Le gel final est filtré, lavé à l'éthanol puis séché à 100°C durant 24 heures. La poudre de Nb-SiO₂ obtenue est alors calcinée sous air à 550°C pendant 4 heures. Le catalyseur obtenu D se caractérise par les données texturales suivantes : S_{BET} = 790 m²/g, Vp = 1,02 ml/g et ϕ = 6,7 nm.

Exemple 5 : préparation du catalyseur E à base de 1%Zn/2%Ta/SiO₂ (1%poids en Zn et 2% poids en Ta par rapport à la masse de la silice) obtenu par imprégnation à sec des précurseurs tantale et zinc associés à la surface de la silice commerciale Davisil 636 (comparatif)

2,27 g de nitrate de zinc hexahydraté sont dilués dans 80 ml d'eau. Cette solution est rapidement ajoutée au goutte à goutte et mélangée à 50 g de la silice Davisil 636 (SBET $\approx$ 500 m²/g, Vp $\approx$ 0,9 ml/g et $\phi \approx$ 7 nm, granulométrie : 200-500 microns) jusqu'à observer une mouillabilité de la surface de ce dernier (imprégnation à sec). Le solide est alors placé dans une atmosphère saturée en eau durant 3 heures, séché à 100°C durant 24 heures. Le solide intermédiaire est obtenu par calcination du solide séché sous humide (20% d'eau) à 550°C pendant 4 heures.

1,34 g d'éthoxyde de tantale (Ta(OCH₂CH₃)₅) sont dilués dans 96 ml d'éthanol. Cette solution est rapidement ajoutée au goutte à goutte et mélangée à 30 g du solide précédemment préparé 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, séché à 100°C durant 24 heures. Le catalyseur E est obtenu par calcination du solide séché sous air à 550°C pendant 4 heures.

Exemple 6 : préparation du catalyseur oxyde mixte Ta-Si-Zn F comprenant 1% en poids de métal Zn et 2% en poids de métal Ta par rapport à la masse de la silice obtenu synthèse de l'oxyde mixte Ta-Si par la voie sol-gel moderne métallo-organique et imprégnation à sec dudit oxyde mixte par le précurseur de zinc associé (selon l'invention)

- 5 A une solution contenant 55 ml de tétraéthylorthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) et 150 ml d'éthanol sont ajoutés 12,5 ml d'une solution d'acide nitrique à 68% (volumique) à température ambiante. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 30 min. 0,66 g d'éthoxyde de tantale ($\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$) sont alors ajoutés au goutte à goutte en conditions inertes au précédent mélange. 50 ml d'une solution d'ammoniaque à 14% (volumique) sont alors ajoutés. Le système se trouble et un gel se forme. 19 ml d'éthanol sont alors ajoutés pour permettre une agitation
- 10 supplémentaire durant 3 heures. Le gel final est filtré, lavé à l'éthanol puis séché à 100°C durant 24 heures. Le catalyseur K est obtenu par calcination du solide séché sous air à 550°C pendant 4 heures.
- 0,91 g de nitrate de zinc hexahydraté sont dilués dans 56 ml d'eau. Cette solution est rapidement ajoutée au goutte à goutte et mélangée à 20 g de l'oxyde mixte Ta-Si ($\text{SBET} \approx 710 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p \approx 1,42 \text{ ml/g}$ et $\phi \approx 11,7 \text{ nm}$), jusqu'à observer une mouillabilité de la surface de ce dernier (imprégnation à sec). Le solide est alors placé dans
- 15 une atmosphère saturée en eau durant 3 heures, séché à 100°C durant 24 heures. Le catalyseur F est obtenu par calcination du solide séché sous air à 550°C pendant 4 heures.

Définition des termes

20 $\text{pph (g/g}_{\text{cat}}/\text{h)} : \text{pph} = \frac{\text{débit massique de charge } (\frac{\text{g}}{\text{h}})}{\text{masse de catalyseur (g}_{\text{cat}})}$

Conversion (%pds) :

$$\text{conversion} = 100 * \left(1 - \frac{\text{débit massique d'éthanol en sortie} + \text{débit massique d'acétaldéhyde en sortie}}{\text{débit massique d'éthanol en entrée} + \text{débit massique d'acétaldéhyde en entrée}}\right)$$

25 Productivité ($\text{g}_\text{C}/\text{g}_\text{M}/\text{h}$)

$$\text{productivité} = \frac{\text{débit massique de carbone appartenant au butadiène } (\frac{\text{g}_\text{C}}{\text{h}})}{\text{masse de catalyseur (g}_\text{M})}$$

Sélectivité (%C) :

$$\text{sélectivité} = \frac{\text{débit massique de carbone appartenant au butadiène } (\frac{\text{g}_\text{C}}{\text{h}})}{\text{débit massique de carbone appartenant à la charge convertie}}$$

Description de l'unité de test catalytique

Le réacteur utilisé dans les exemples qui suivent 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. La température du réacteur est contrôlée avec un four tubulaire à trois zones de chauffe. La charge liquide (mélange d'éthanol et d'acétaldéhyde dans une proportion R) 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. Les produits formés lors de la réaction sont maintenus en phase vapeur pour être analysés en ligne par chromatographie gazeuse (colonnes capillaires PONA et Carboxen 1010) 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. Les conditions opératoires spécifiques sont décrites dans les exemples suivants.

Protocole du test catalytique

Pour l'ensemble des catalyseurs préparés selon les exemples décrits ci-dessous, les conditions de test ont été les suivantes :

- Le test de transformation de la charge alcoolique a été réalisé à une température à une pression de 0,15 MPa avec une température de démarrage de 340°C. Le débit de charge (et donc la pph) est ajusté pour chaque catalyseur de façon à obtenir initialement (à 340°C) le niveau de conversion souhaité. La température est graduellement augmentée pour compenser la désactivation du catalyseur et maintenir un niveau de productivité en butadiène stable. Le test est arrêté à partir du moment où la température de test dépasse 375°C.
- A la fin de chaque test, le catalyseur est régénéré par calcination sous air. Les conditions de régénération ont été choisies de façon à être les plus représentatives d'une régénération industrielle. Les conditions de l'étape de régénération sont décrites en détail dans le tableau 1 et la régénération est réalisée selon le schéma représenté à la figure 1 qui illustre la représentation schématique de la circulation des flux lors des diverses phases. Après une première période sous flux d'azote permettant d'évacuer les restes de composés volatils présents dans le réacteur et sur le catalyseur, de l'air est introduit dans l'unité pour initier la régénération du catalyseur. Cet air est dilué grâce à un recyclage partiel du gaz en sortie (taux de recycle=5), gaz composé d'un mélange N₂, CO₂ et H₂O ainsi que l'oxygène n'ayant pas réagi. Pendant cette phase (périodes 1-4), la température est graduellement augmentée afin de brûler le coke tout en maîtrisant l'exotherme de la réaction. Enfin, le coke résiduel est complètement brûlé après une dernière étape sous air pur (période 5). L'unité est ensuite inertée sous N₂ pour pouvoir commencer le test suivant.

La figure 1 représente de manière schématique le mode de circulation des fluides lors de la phase de régénération

Périodes	Température initiale	Température finale	rampe	Débit de gaz retour Q1 (l/h/gcat)	Débit d'azote Q2 (l/h/gcat)	Débit d'air Q3 (l/h/gcat)	Durée du palier	phénomène
1	200°C	350°C	20°C/h	1.4	0	0.6	5h	Calcination du coke
2	350°C	480°C	20°C/h	1.4	0	0.6	5h	
3	480°C	540°C	20°C/h	1.4	0	0.6	10h	Calcination du coke dur
4	540°C	590°C	20°C/h	1.4	0	0.6	10h	
5	580°C	590°C	---	0	0	2	10h	
6	580°C	230°C	100°C/h	1.4	0.6	0	2h	<i>Inertage</i>

Tableau 1 : conditions opératoires de l'étape de régénération des catalyseurs

5 L'ensemble test catalytique/régénération est répété 20 fois de façon à pouvoir extrapoler la durée de vie du catalyseur. Dans les exemples suivants celle-ci correspondra au nombre de cycle que le catalyseur pourra subir avant que son niveau de productivité n'atteigne un niveau critique fixé à la moitié de son niveau de départ, c'est-à-dire au niveau du catalyseur venant d'être préparé.

10 Exemple 7 : comparaison du système catalyseur oxyde mixte Ta-Si et catalyseur imprégné Ta/Si

Dans cet exemple, le ratio Ethanol/Acétaldéhyde de la charge est fixé à 2,5 mol/mol, la température de début de test à 340°C et la pression à 0,15 MPa. Pour chaque catalyseur, le débit de charge est fixé pour obtenir une conversion de 45%. Le maintien de la productivité en butadiène sur le cycle est assurée par une augmentation régulière de la température du réacteur. Les pertes de productivité entre chaque cycle reflètent la vitesse de vieillissement du catalyseur.

Exemple	catalyseur	Productivité lors du 1 ^{er} cycle (g/g _{Ta} /h)	Productivité après 20 cycles (g/g _{Ta} /h)	Perte de productivité après 20 cycles	Nombre de cycles extrapolés avant d'atteindre la productivité minimale
1- Comparatif	A- 2%Ta/SiO ₂	37	22	41%	21
2	B- 2%Ta-SiO ₂	31	26	16%	65

Exemple 8 : comparaison du système catalyseur oxyde mixte Nb-Si et catalyseur imprégné Nb/Si

Dans cet exemple, le ratio Ethanol/Acétaldéhyde de la charge est fixé à 2,5 mol/mol, la température de début de test à 340°C et la pression à 0,15 MPa. Pour chaque catalyseur, le débit de charge est fixé pour obtenir une conversion de 30%. Le maintien de la productivité en butadiène sur le cycle est assurée par une augmentation régulière de la température du réacteur. Les pertes de productivité entre chaque cycle reflètent la vitesse de vieillissement du catalyseur.

Exemple	catalyseur	Productivité lors du 1 ^{er} cycle (g/g _{Nb} /h)	Productivité après 20 cycles (g/g _{Nb} /h)	Perte de productivité après 20 cycles	Nombre de cycles extrapolés avant d'atteindre la productivité minimale
1- Comparatif	C- 2%Nb/SiO ₂	30	12	60%	15
2	D- 2%Nb-SiO ₂	22	18	18%	70

Exemple 9 : comparaison du système catalyseur oxyde mixte Ta-Si-Zn et catalyseur imprégné Ta/Zn/Si

Dans cet exemple, le ratio Ethanol/Acétaldéhyde de la charge est fixé à 24 mol/mol, la température de début de test à 340°C et la pression à 0,15 MPa. Pour chaque catalyseur, le débit de charge est fixé pour obtenir une conversion de 55%. Le maintien de la productivité en butadiène sur le cycle est assurée par une augmentation régulière de la température du réacteur. Les pertes de productivité entre chaque cycle reflètent la vitesse de vieillissement du catalyseur.

Exemple	catalyseur	Productivité lors du 1 ^{er} cycle (g/g _{Ta} /h)	Productivité après 20 cycles (g/g _{Ta} /h)	Perte de productivité après 20 cycles	Nombre de cycles extrapolés avant d'atteindre la productivité minimale
1- Comparatif	E- 1%Zn/2%Ta/SiO ₂	12	8	33%	30
2	F- 1%Zn-2%Ta-SiO ₂	11	10	10%	100

Dans les exemples 7 à 9, on observe que le catalyseur oxyde mixte selon l'invention présente une meilleure stabilité que le catalyseur présentant une formulation similaire, mais pour lequel la phase active a été déposée sur le support.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur oxyde mixte mésoporeux comprenant du silicium et au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 4 et 5 du tableau périodique et leurs mélanges, la masse de métal M étant comprise entre 0,1 et 20% de la masse de l'oxyde mixte, ledit oxyde mixte résultant de la combinaison d'atomes d'oxygène avec au moins l'élément silicium et l'élément M.
2. Catalyseur selon la revendication 1 dans lequel ledit métal M est choisi dans le groupe constitué par le tantale, le niobium, le zirconium, et leurs mélanges.
3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2 comprenant un métal M', ledit métal M' étant un métal choisi dans le groupe constitué par les éléments des groupes 11 et 12 du tableau périodique et leurs mélanges, la masse de métal M' étant comprise entre 0,1 et 20% de la masse de l'oxyde mixte.
4. Catalyseur selon la revendication 3 dans lequel ledit métal M' est choisi dans le groupe constitué par l'argent, le cuivre, le zinc et leurs mélanges.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit oxyde mixte est mésostructuré.
6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'oxyde mixte a une surface spécifique d'au moins 250 m²/g, un volume poreux d'au moins 1 ml/g et un diamètre moyen des pores d'au moins 4 nm.
7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 6 mis en forme sous forme de billes, de pastilles, de granulés, ou d'extrudés, ou d'anneaux.
8. Catalyseur selon la revendication 7 comprenant au moins un matériau oxyde poreux ayant le rôle de liant, ledit matériau oxyde poreux étant choisi dans le groupe formé par la silice, la magnésie, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cérium, les phosphates de bore et les mélanges d'au moins deux des oxydes cités ci-dessus.
9. Procédé de préparation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 par la voie sol-gel moderne métallo-organique par précipitation/gélification comprenant au moins les étapes suivantes :
 - (a) dissolution d'au moins un précurseur alcoxyde de formule $\text{Si}(\text{OR})_{4-a}\text{R}'_a$ où R = H, méthyle, éthyle et R' est une chaîne alkyle ou une chaîne alkyle fonctionnalisée de l'élément Si en milieu aqueux, organique ou aquo-organique, éventuellement en présence d'un acide ou d'une base, de façon à former une solution, éventuellement colloïdale,
 - (b) ajout à la solution obtenue lors de l'opération (a) d'au moins un précurseur du métal M, à l'état pur ou dissout dans un milieu adapté compatible avec ladite solution issue de l'opération (a),

- (c) précipitation de l'oxyde mixte à base de Si, d'au moins le métal M par ajout d'un acide, d'une base ou par application d'une température spécifique de réaction,
- (d) filtration suivie de lavages éventuels ou évaporation de la suspension obtenue lors de l'opération (c),
- (e) au moins un traitement thermique de l'oxyde mixte obtenu à l'étape (d) de façon à obtenir ledit catalyseur.

10. Procédé de préparation du catalyseur selon la revendication 9 dans lequel ladite étape de traitement thermique (e) est un séchage suivi d'une calcination, ledit séchage étant réalisé en étuve dans une gamme de température de 20 à 200°C durant une période inférieure à 72 h, ladite étape de calcination étant réalisée sous air en étuve dans une gamme de température de 300 à 800°C durant une période inférieure à 24 h.

11. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 pour la production de 1,3-butadiène à partir d'une charge comprenant au moins de l'éthanol à une température comprise entre 300 et 400°C, une pression comprise entre 0,15 et 0,5 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹.

12. Utilisation selon la revendication 11 dans laquelle la température est comprise entre 320°C et 380°C.

13. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 12 dans laquelle la pression est comprise entre 0,15 et 0,3 MPa.

14. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 dans laquelle la vitesse spatiale est comprise entre 1 et 4 h⁻¹.

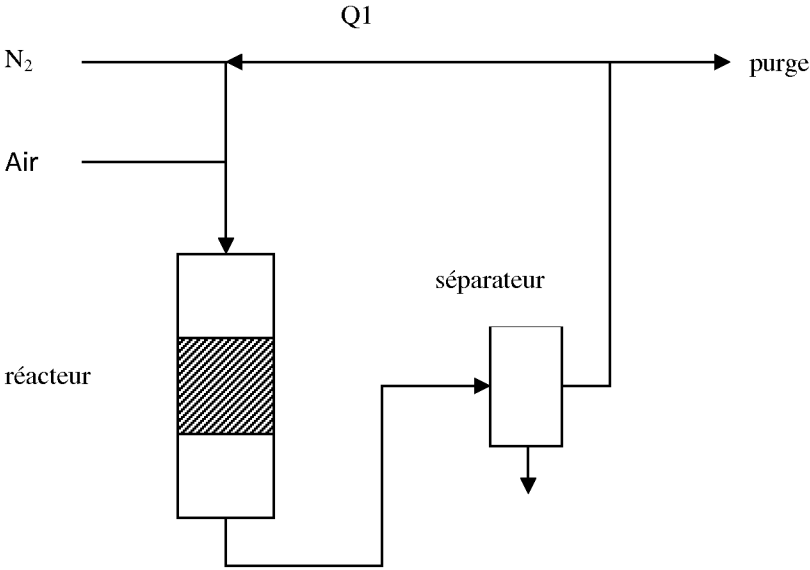


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/065821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01J37/03	B01J37/08	B01J37/10
B01J37/02	C07C1/20	B01J35/10
ADD. B01J23/06	B01J23/68	B01J23/847
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	B. B. CORSON ET AL: "Butadiene from Ethyl Alcohol. Catalysis in the One-and Two-Stop Processes.", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY, vol. 42, no. 2, February 1950 (1950-02), pages 359-373, XP055051002, ISSN: 0019-7866, DOI: 10.1021/ie50482a039 cited in the application tables	1-4,6-8, 11-14
Y		3,4
A		5
X	US 2 436 125 A (SPENCE LE ROY U ET AL) 17 February 1948 (1948-02-17) cited in the application column 3, line 3 - line 48 examples	1-4,6-8, 11-14
A		5
	----- -/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 August 2016		Date of mailing of the international search report 07/10/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Besselmann, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/065821

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MATTHEW D. JONES ET AL: "Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene", CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY, vol. 1, no. 2, 14 February 2011 (2011-02-14), page 267, XP055089320, ISSN: 2044-4753, DOI: 10.1039/c0cy00081g	1-4,6-14
A	abstract page 269, right-hand column tables 2,3	5
X	----- KR 2011 0117953 A (KOREA KUMHO PETROCHEM CO LTD [KR]) 28 October 2011 (2011-10-28)	1,2,6-8, 11-14
Y	abstract	3,4
A	paragraph [0018] - paragraph [0035] figure 2	5
X	----- MARIA SUZANA P FRANCISCO ET AL: "Local order structure and surface acidity properties of a Nb2O5/SiO2 mixed oxide prepared by the sol-gel processing method", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 177, no. 7, July 2004 (2004-07), pages 2432-2439, XP055272923, US	1,2,6-10
A	ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1016/j.jssc.2004.03.035 2.1 Samples preparations abstract	5
X	----- CIMPEANU ET AL: "Selective oxidation of a pyrimidine thioether using supported tantalum catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 235, no. 1, October 2005 (2005-10), pages 184-194, XP005078476, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2005.08.004	1,2,6-10
A	abstract 2. Experimental	5
X	----- WO 2013/125389 A1 (DAICEL CORP [JP]) 29 August 2013 (2013-08-29)	1-4,6-8, 11-14
A	cited in the application examples	5
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/065821

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L	G. ENNAS ET AL: "Characterization of Iron Oxide Nanoparticles in an Fe₂O₃-SiO₂ Composite Prepared by a Sol-Gel Method", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 10, no. 2, February 1998 (1998-02), pages 495-502, XP055278430, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm970400u the whole document cited in XP055089320 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/065821

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2436125	A	17-02-1948	NONE	

KR 20110117953	A	28-10-2011	NONE	

WO 2013125389	A1	29-08-2013	JP W02013125389 A1	30-07-2015
			WO 2013125389 A1	29-08-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/065821

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. B01J37/03	B01J37/08	B01J37/10
B01J37/02	C07C1/20	B01J35/10
ADD. B01J23/06	B01J23/68	B01J23/847
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	B. B. CORSON ET AL: "Butadiene from Ethyl Alcohol. Catalysis in the One-and Two-Stop Processes.", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY, vol. 42, no. 2, février 1950 (1950-02), pages 359-373, XP055051002, ISSN: 0019-7866, DOI: 10.1021/ie50482a039 cité dans la demande	1-4,6-8, 11-14
Y	tableaux	3,4
A	-----	5
X	US 2 436 125 A (SPENCE LE ROY U ET AL) 17 février 1948 (1948-02-17) cité dans la demande	1-4,6-8, 11-14
A	colonne 3, ligne 3 - ligne 48 exemples	5

	-/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 août 2016		07/10/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Besselmann, Sonja

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	MATTHEW D. JONES ET AL: "Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene", CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY, vol. 1, no. 2, 14 février 2011 (2011-02-14), page 267, XP055089320, ISSN: 2044-4753, DOI: 10.1039/c0cy00081g	1-4,6-14
A	abrégé page 269, colonne de droite tableaux 2,3	5
X	----- KR 2011 0117953 A (KOREA KUMHO PETROCHEM CO LTD [KR]) 28 octobre 2011 (2011-10-28)	1,2,6-8, 11-14
Y	abrégé	3,4
A	alinéa [0018] - alinéa [0035] figure 2	5
X	----- MARIA SUZANA P FRANCISCO ET AL: "Local order structure and surface acidity properties of a Nb2O5/SiO2 mixed oxide prepared by the sol-gel processing method", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 177, no. 7, juillet 2004 (2004-07), pages 2432-2439, XP055272923, US	1,2,6-10
A	ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1016/j.jssc.2004.03.035 2.1 Samples preparations abrégé	5
X	----- CIMPEANU ET AL: "Selective oxidation of a pyrimidine thioether using supported tantalum catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 235, no. 1, octobre 2005 (2005-10), pages 184-194, XP005078476, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2005.08.004	1,2,6-10
A	abrégé 2. Experimental	5
X	----- WO 2013/125389 A1 (DAICEL CORP [JP]) 29 août 2013 (2013-08-29)	1-4,6-8, 11-14
A	cité dans la demande exemples	5
	----- -/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
L	G. ENNAS ET AL: "Characterization of Iron Oxide Nanoparticles in an Fe₂O₃-SiO₂ Composite Prepared by a Sol-Gel Method", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 10, no. 2, février 1998 (1998-02), pages 495-502, XP055278430, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm970400u le document en entier cited in XP055089320 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/065821

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2436125	A	17-02-1948	AUCUN	

KR 20110117953	A	28-10-2011	AUCUN	

WO 2013125389	A1	29-08-2013	JP WO2013125389 A1	30-07-2015
			WO 2013125389 A1	29-08-2013
