

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 02096

(54) Procédé de préparation d' α -alcénoates d'alkyle.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 69/533, 67/08.

(22) Date de dépôt..... 9 février 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 9 février 1981, n° 232,605.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 32 du 13-8-1982.

(71) Déposant : Société dite : ASHLAND OIL, INC, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Chelliah Daniel et Phyllis L. Brusky.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

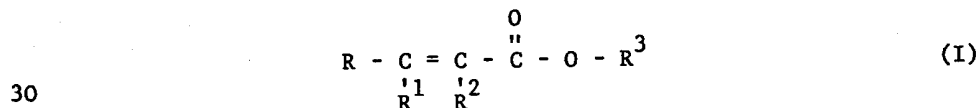
(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne la préparation catalytique d'esters d'alkyle d'acides α -alcénoïques à partir d'acides alcénoïques et d'alcanols, et en particulier la conversion du méthanol et de l'acide isobutyrique en méthacrylate de méthyle.

5 La technique antérieure décrit d'une manière générale l'oxydéshydrogénation catalytique d'acides alcénoïques en acides alcénoïques, qui sont ensuite séparés et estérifiés. Une partie de cette technique décrit l'oxydéshydrogénation catalytique d'esters saturés d'alkyle. Cependant, la technique antérieure fait
10 le silence sur la formation d'esters d'alkyle d'acides α -alcénoïques par oxydéshydrogénation-estérification catalytique d'un mélange d'un alcool et d'un acide saturé, comme décrit ci-après. Celle-ci conduit à un procédé plus économique et plus rapide qui élimine la nécessité d'estérifier séparément soit les réactifs,
15 soit les produits et ensuite de séparer les esters formés.

Les esters d'alkyle d'acides α -alcénoïques définis ci-après, par exemple le méthacrylate de méthyle, sont préparés par mise en contact d'un catalyseur d'oxydéshydrogénation-estérification défini ci-après (par exemple un catalyseur fer-phosphore-
20 potassium) avec un mélange d'oxygène) d'un acide saturé, par exemple l'acide isobutyrique) et d'un alcanol (par exemple le méthanol) avec ou sans eau, de préférence avec de l'eau, pendant une durée suffisante pour former l'ester d'alkyle d'acide α -alcénoïque (par exemple le méthacrylate de méthyle).

25 La demanderesse a découvert selon l'invention que l'on produit des esters d'alkyle d'acides α -alcénoïques représentés par la formule générale



dans laquelle R, R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle, et R³ est un groupe alkyle jusqu'en C₁₀, par mise en contact d'un catalyseur d'oxydéshydrogénation-estérification avec un mélange
35 d'alimentation comprenant un acide alcénoïque représenté par la formule générale



dans laquelle R, R¹ et R² sont identiques ou différents et sont
 5 tels que définis ci-dessus, un alcool représenté par la formule
 générale R₃-OH, où R₃ est tel que défini ci-dessus, et l'oxygène,
 avec ou sans H₂O, pendant une durée suffisante pour former un ester
 de formule générale I. De préférence, R et R¹ sont chacun un groupe
 méthyle ou un atome d'hydrogène, de préférence l'hydrogène. De
 10 préférence, R² est un groupe méthyle ou un atome d'hydrogène, plus parti-
 culièrement le groupe méthyle. De préférence, R³ est un groupe alkyle
 à chaîne droite, de préférence méthyle, éthyle ou n-propyle, et
 plus particulièrement méthyle. Les acides saturés préférés sont
 donc l'acide isobutyrique et l'acide propionique, et les produits
 15 préférés sont le méthacrylate de méthyle et l'acrylate de méthyle.

Le rapport molaire de l'alcool à l'acide saturé
 dans le mélange d'alimentation mis en contact avec le catalyseur
 varie de 0,5 à 10 mol d'alcool pour 1 mol d'acide saturé, mais de
 préférence de 1 à 5 mol d'alcool par mole d'acide saturé.

20 Le rapport molaire de l'oxygène à l'acide saturé
 dans le mélange d'alimentation mis en contact avec le catalyseur
 varie de 0,3 à 1,5 mol d'oxygène pour 1 mol d'acide saturé mais,
 de préférence, de 0,5 à 1 mol d'oxygène par mole d'acide saturé.

Bien que le mélange d'alimentation puisse contenir
 25 seulement de l'oxygène, un alcool et un acide saturé, on préfère
 qu'il contienne également de l'eau (H₂O). Le terme "eau (H₂O)"
 désigne les molécules de monoxyde d'hydrogène (H₂O) se trouvant à
 l'état liquide et/ou à l'état gazeux dans les conditions opératoires
 décrites ci-après. Le rapport molaire de l'eau à l'acide saturé
 30 dans le mélange d'alimentation mis en contact avec le catalyseur
 varie de 0,1 à 40 mol d'eau pour 1 mol d'acide saturé, mais il est
 de préférence de 0,5 à 20 mol d'eau par mole d'acide saturé; mais
 on préfère en particulier l'intervalle de 4 à 6 mol d'eau pour 1 mol
 d'acide saturé.

35 La concentration de l'acide saturé dans la charge
 d'alimentation dépend du catalyseur, de la température, de la

pression et d'autres variables. La concentration de l'acide saturé dans la charge d'alimentation est exprimée en mol % et varie en général de 0,1 à 20 mol %. Cependant, une gamme de concentrations préférée de l'acide saturé dans la charge d'alimentation est d'environ 3 à 6 mol %. On règle la concentration par la quantité de gaz inerte présent dans le courant d'alimentation. Le gaz inerte préféré est l'azote, mais d'autres gaz, tels que dioxyde de carbone, hélium, argon, etc., sont appropriés. Lorsque la concentration de l'acide saturé le permet, l'air est un oxydant dilué approprié.

10 La gamme de températures du procédé selon l'invention peut varier de 250 à 550°C, mais de préférence de 375 à 410°C.

La gamme de pressions du procédé selon l'invention peut varier de 0,1 à 10 bars (pression absolue), mais la pression absolue est de préférence voisine de la pression atmosphérique, c'est-à-dire 1 bar $\pm$ 10%.

15 La durée de contact du mélange d'alimentation avec le catalyseur peut varier dans le procédé de l'invention selon la température, la pression, le catalyseur et le mélange d'alimentation, mais elle doit être suffisante pour former l'un des esters d'alkyle des acides insaturés définis ci-dessus. En général, la durée de contact varie de 0,2 à 2 s, mais de préférence elle est de 0,3 à 1 s. La durée de contact, ou durée de réaction, est définie comme le rapport du volume du catalyseur au débit de gaz d'alimentation en volumes par seconde (mesuré à la température de réaction). Le volume du catalyseur est le volume apparent occupé par le catalyseur dans le réacteur, mesuré à la température ambiante. Le volume apparent du "catalyseur" comprend non seulement le composé actif adsorbé à la surface, mais également le support du catalyseur.

Les catalyseurs appropriés pour le procédé selon l'invention sont des catalyseurs hétérogènes d'oxydéshydrogénation-estérification, c'est-à-dire des catalyseurs sélectifs ou à double fonction ayant des centres actifs pour l'oxydéshydrogénation concernant les atomes d'hydrogène en α et β de l'acide saturé et des centres actifs pour l'estérification. Une formule empirique générale pour décrire ces types de catalyseurs est $Me.O_x.A_y.N_z$, dans laquelle Me représente un atome de métal choisi parmi le cuivre, le fer, le nickel et leurs mélanges et A représente un anion d'acide choisi

parmi les anions arséniate $(\text{AsO}_4)^{3-}$, perborate $(\text{BO}_3)^-$, chromate $(\text{CrO}_4)^{2-}$, molybdate $(\text{MoO}_4)^{2-}$, hétéropolyphosphomolybdate $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{42})^{3-}$, hétéropolysilicomolybdate $(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42})^{4-}$, phosphate $(\text{PO}_4)^{3-}$, silicate $(\text{SiO}_3)^{2-}$, tungstate $(\text{WO}_4)^{2-}$, vanadate $(\text{VO}_4)^{3-}$ et leurs mélanges,
 5 les mélanges ayant un rapport molaire de 0,001 à 1 000 d'un anion à un autre ou d'un métal à un autre.

En ce qui concerne un Me dans le catalyseur, x représente le nombre d'atomes d'oxygène (O) nécessaires pour satisfaire l'état d'oxydation des éléments du catalyseur; il peut varier en
 10 général de 0 à 3, et y représente le nombre d'anions d'acide et varie en général de 0,01 à 100.

N représente un atome auxiliaire qui favorise l'activité catalytique du catalyseur et il est choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le francium, le
 15 magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, le cobalt, l'argent, le bismuth, le tellure et leurs mélanges. Le mélange d'atomes auxiliaires peut varier dans l'intervalle de 0,001 à 1 000 atomes d'un élément auxiliaire par rapport à un autre. L'indice z varie de 0 à 20.

20 Le nombre d'anions d'acide doit en général être en excès par rapport au nombre d'atomes de métaux ou d'atomes auxiliaires. On notera que les atomes auxiliaires peuvent agir comme activeurs et/ou comme dopants et/ou comme inhibiteurs de poison dans le catalyseur.

Le catalyseur actif peut également contenir des
 25 matières de support qui s'étendent hors des centres actifs du catalyseur, favorisent le transfert de masse et de chaleur et, dans certains cas, participent à produire l'activité catalytique du catalyseur actif. Quelques supports intéressants sont les silices et les alumines, les tamis moléculaires, l'oxyde de titane et
 30 l'oxyde de zirconium. On préfère utiliser des supports du type acide.

En général, les catalyseurs peuvent être décrits comme un ou plusieurs atomes métalliques sous la forme atomique, ou bien comme un oxyde noyé dans une matrice d'anions d'acide.

Une classe préférée de catalyseurs faisant partie
 35 des catalyseurs intéressants selon l'invention est constituée d'atomes de fer, de phosphore, d'oxygène et d'un élément auxiliaire M choisi parmi le tellure, le cobalt, le lanthane, l'argent, le lithium,

le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le francium, et leurs mélanges, et ces catalyseurs sont représentés par la formule empirique $\text{FeP}_{1-2}^{\text{M}}\text{O}_{0,01-1}^{\text{x}}$, dans laquelle le nombre relatif d'atomes de phosphore est de 1 à 2, le nombre relatif d'atomes M est de 0,01 à 1, par rapport à un atome de fer, et x représente le nombre d'atomes d'oxygène nécessaires pour satisfaire les états de valence, c'est-à-dire l'état d'oxydation du catalyseur. On préfère fortement que M soit le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium ou césium et, plus particulièrement, le césium.

10 L'homme de l'art connaît un certain nombre de techniques pour préparer les catalyseurs intéressants dans la pratique de l'invention. Parmi celles-ci, les méthodes les plus faciles à mettre en oeuvre comprennent la préparation de la composition intégrale avant la calcination. On utilise à cet effet la méthode dite à
15 la suspension ou la méthode par précipitation. Dans la méthode par précipitation, on prépare une solution aqueuse de sels des métaux considérés et d'acide phosphorique et on la neutralise ensuite au moyen d'une base appropriée pour précipiter les phosphates métalliques mixtes. On lave soigneusement le précipité pour éliminer
20 toute trace de substances solubles dans l'eau, puis on sèche avant de calciner. On peut également ajouter du phosphate d'ammonium à la solution des sels métalliques pour précipiter directement les phosphates métalliques. Bien que l'on puisse utiliser n'importe quel sel de fer ou d'argent soluble dans l'eau, on préfère les
25 nitrates.

La méthode dite à la suspension est plus appropriée à mettre en oeuvre et on la préfère. Dans ce mode opératoire, on prépare une solution aqueuse des sels métalliques et d'acide phosphorique et on chauffe ensuite la solution en agitant pour éliminer
30 l'eau. On continue à chauffer jusqu'à ce que l'on ne puisse plus agiter la masse. On broie ensuite le résidu et on le chauffe à nouveau à une température moyennement élevée d'environ 120°C jusqu'à ce qu'il soit complètement séché. On tamise la masse composite complètement séchée à 1,30-1,68 mm et on calcine. Les
35 températures de calcination appropriées se situent entre environ 400 et 550°C. Les durées de calcination utilisables varient entre 2 et 16 h.

On peut préparer un catalyseur sur support convenable par l'une ou l'autre de ces techniques. Par exemple, dans la méthode à la suspension, on peut ajouter de la silice colloïdale ou toute autre forme de silice ainsi que d'autres supports, tels qu'alumine, quartz, dioxyde de titane, tamis moléculaires, etc., avant d'éliminer l'eau. De manière semblable, dans la méthode par précipitation décrite ci-dessus, on peut précipiter les phosphates métalliques en présence de particules en suspension du support envisagé.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Le présent exemple illustre la méthode en suspension pour préparer un catalyseur sur support au phosphate de fer dopé au lanthane utile dans la pratique de l'invention.

On dissout 404,0 g de nitrate de fer nonahydraté avec 86,2 g de nitrate de lanthane hexahydraté et 140 g d'acide phosphorique dans 400 ml d'eau distillée. On mélange la solution de sels métalliques et d'acide phosphorique avec 100 ml de "LUDOX 40 HS" et on continue à agiter à 85°C jusqu'à ce que la masse de l'eau soit évaporée. On sèche encore la pâte résultante à 120°C jusqu'à ce qu'elle puisse être tamisée, après quoi on continue le séchage pendant 6 h. On calcine ensuite le produit en fines particules à 450°C pendant 6 h et on l'utilise sous la forme tamisée à 1,30-1,68 mm. La formule empirique de la composition calcinée est la suivante :

$\text{FeP}_{1,44}\text{La}_{0,2}\text{O}_x/20\%$ de SiO_2 .

EXEMPLE 2

On prépare, de manière semblable à l'exemple 1, une composition de catalyseur au phosphate de fer dopé au cobalt. La formule empirique de la composition résultante est la suivante :

$\text{FeP}_{1,44}\text{Co}_{0,1}\text{O}_x/3,5\%$ de SiO_2 .

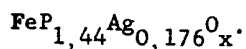
EXEMPLE 3

On dissout 404,4 g de nitrate de fer nonahydraté avec 8,02 g de dioxyde de tellure et 127,16 g d'acide phosphorique dans 400 ml d'eau distillée. On ajoute à la solution résultante 100 ml de gel de silice contenant 40% de SiO_2 . On agite ensuite la solution à 85°C jusqu'à ce que la masse de l'eau soit évaporée. On sèche encore la pâte résultante à 120°C jusqu'à ce qu'elle puisse être

broyée, après quoi on continue à sécher pendant 12 h. On calcine le mélange séché à 450°C pendant 6 h. La formule empirique de la composition calcinée est la suivante : $\text{FeP}_{1,3}\text{Te}_{0,05}\text{O}_x$.

EXEMPLE 4

- 5 On prépare un catalyseur comme à l'exemple 3, sauf que l'on dissout 103,21 g de nitrate de fer nonahydraté avec 7,47 g de nitrate d'argent dans 200 ml d'eau distillée. On ajoute à la solution des sels métalliques 35,8 g d'acide phosphorique concentré avec 30,0 ml de gel de silice contenant 20% de SiO_2 colloïdale. On
10 agite ensuite la solution à 85°C jusqu'à ce que la masse de l'eau soit évaporée. On sèche encore la pâte résultante à 120°C jusqu'à ce qu'elle puisse être broyée, après quoi on continue le séchage pendant 12 h à 150°C. On calcine le mélange séché à 450°C pendant 16 h et à 520°C pendant encore 2 h. La formule empirique du phosphate mixte de fer et d'agent calciné est la suivante :



EXEMPLE 5

- On prépare un autre système comme à l'exemple 4 sans utiliser de support. La formule empirique du phosphate mixte de
20 fer et d'argent résultant est la suivante : $\text{FeP}_{1,44}\text{Ag}_{0,16}\text{O}_x$.

EXEMPLE 6

- On prépare un catalyseur comme à l'exemple 4 en n'utilisant pas de support et, au lieu d'acide phosphorique, on utilise de l'acide polyphosphomolybdique en quantité appropriée.
25 Le catalyseur résultant a la formule empirique $\text{FeAg}_{0,10}\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$.

EXEMPLE 7

- On prépare un catalyseur par la méthode en suspension, comme décrit à l'exemple 4, sauf que l'on utilise 112,25 g de nitrate de fer nonahydraté, 200 ml d'eau distillée, 5,6208 g de nitrate de
30 potassium, 22,5 ml d'acide phosphorique concentré (à 85% en poids) et 40 ml de silice colloïdale contenant 20% en poids de SiO_2 . On broie la masse calcinée séchée à 1,30-1,68 mm. Sa formule empirique est $\text{FeP}_{1,432}\text{K}_{0,2}\text{O}_x/25\% \text{ de } \text{SiO}_2$.

EXEMPLE 8

- 35 On prépare un catalyseur sans support par la méthode en suspension, comme décrit à l'exemple 4, sauf que l'on utilise 420 g de nitrate de fer nonahydraté, 48,5 g de nitrate de bismuth,

40,8 g de nitrate de potassium, 200 ml d'eau distillée et 471,4 g de phosphate d'ammonium dissous dans 500 ml d'eau distillée. On broie la masse calcinée séchée à 1,30-1,68 mm. Sa formule empirique est $\text{FeP}_{1,715}^{\text{Bi}}\text{O}_{0,095}^{\text{K}}\text{O}_{,38}^{\text{O}}$.

5 Utilisation du catalyseur.

Les compositions catalytiques selon l'invention peuvent être utilisées dans un réacteur à lit fluidisé, un réacteur à cuve agitée ou un réacteur du type à lit fixe. A cause de l'avantage associé à l'utilisation d'un réacteur à lit fixe dans une opération à petite échelle, on illustre ci-après un tel réacteur. Dans le mode de mise en œuvre préféré, la charge d'alimentation du réacteur comprend un mélange gazeux préchauffé de l'acide saturé, d'alcool, d'oxygène moléculaire, de vapeur et d'un diluant inerte. On utilise ordinairement une température de préchauffage de l'ordre d'environ 300 à 350°C. Une large gamme de température de réaction utilisable est de 300-500°C, mais en général une température de 375 à 425°C donne un traitement optimal.

Les exemples suivants illustrent le procédé de l'invention pour l'oxydéshydrogénation-estérification catalytique de l'acide isobutyrique et du méthanol et illustrent également la conversion analogue d'autres composés décrits ci-après. Le réacteur et le mode général de mise en œuvre de la réaction sont les mêmes pour chacun des essais énumérés.

Le mode opératoire observé consiste à alimenter avec un mélange préchauffé (350°C) de l'acide saturé utilisé, de l'alcool, d'oxygène, d'azote et de vapeur un tube en acier inoxydable de 12,7 mm de diamètre extérieur (9,5 mm de diamètre intérieur) et environ 457,2 mm de long, contenant le catalyseur essayé sous forme d'un lit tassé de 15 ml maintenu à la température de réaction utilisée dans l'essai particulier.

Le préchauffeur consiste en une longueur de tube d'acier inoxydable semblable au réacteur, mais garni avec des billes de verre.

On recueille les produits et on absorbe le dioxyde de carbone éventuellement formé au cours de la réaction dans un tube en "Ascarite" protégé par un absorbeur pour l'eau non condensée avec une garde à chlorure de calcium. On sépare le produit

organique condensé de l'eau, on le recueille et on l'analyse par la technique classique interne de chromatographie gazeuse.

EXEMPLE 9

On fait passer un mélange d'alimentation consistant en acide isobutyrique/méthanol/eau/oxygène/azote dans les proportions molaires 1/4,4/5,1/0,8/22,5, avec une durée de contact de 0,57 s à la température de réaction de 410°C et sous la pression atmosphérique (pression absolue, environ 1 bar) à travers un lit catalytique contenant 15,0 ml de particules de 1,30-1,68 mm de catalyseur $\text{FeP}_{1,432}\text{K}_{0,2}\text{O}_x/25\%$ en poids de SiO_2 (de l'exemple 7) pendant 1 h, pour obtenir une conversion de 99% avec une sélectivité de 12,32% pour l'isobutyrate de méthyle, de 45,65% pour le méthacrylate de méthyle et 28,32% pour l'acide méthacrylique. La récupération du méthanol dans ce procédé est de 85,6 moles %, après soustraction du méthanol qui a réagi pour former les esters.

EXEMPLE 10

On fait passer un mélange d'alimentation consistant en acide isobutyrique/méthanol/oxygène/azote dans les proportions molaires de 1/6,6/0,8/22,5 avec une durée de contact de 0,63 s, à une température de réaction de 390°C et sous la pression atmosphérique, à travers un lit catalytique contenant 15,0 ml de particules de 1,30-1,68 mm de catalyseur $\text{FeP}_{1,715}\text{Bi}_{0,095}\text{K}_{0,38}\text{O}_x$ (de l'exemple 8) pendant 1 h pour donner une conversion de 89,0%, avec une sélectivité de 42,54% pour l'isobutyrate de méthyle, de 17,55% pour le méthacrylate de méthyle et de 34,04% pour l'acide méthacrylique. La récupération du méthanol dans ce procédé est de 85,6 moles % après soustraction du méthanol qui a réagi pour former les esters.

EXEMPLE 11

On répète l'exemple 10 avec un catalyseur de formule empirique $\text{Cu}_{0,52}\text{K}_{0,1}\text{Bi}_{0,716}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ à une température de 370°C. La sélectivité est de 48,08% pour l'isobutyrate de méthyle, 2,3% pour l'acide méthacrylique et 14,0% pour le méthacrylate de méthyle. La conversion est de 24,2%.

EXEMPLE 12

On répète l'exemple 10 avec un catalyseur de formule empirique $\text{Fe}_{1,0}\text{Cr}_{0,2}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ à une température de 375°C. La conversion est de 68% et la sélectivité pour le méthacrylate de

méthyle est de 3,6%.

EXEMPLE 13

On répète l'exemple 10 avec un catalyseur de formule empirique $\text{Cu}_{1,2}\text{K}_{0,2}\text{P}_{1,4}\text{O}_x$ à une température de 390°C. La conversion est de 25% avec une sélectivité pour le méthacrylate de méthyle de 2,4%.

EXEMPLE 14

On répète l'exemple 10 avec un catalyseur de formule empirique $\text{Fe}_{0,5}\text{Bi}_{0,03}\text{B}_{0,55}\text{O}_x$ à une température de 370°C. La conversion est de 93% avec une sélectivité de 9,4% pour le méthacrylate de méthyle.

EXEMPLE 15

On répète l'exemple 10 avec un catalyseur de formule empirique $\text{Bi}_{0,4}\text{Cr}_{0,4}\text{K}_{0,1}\text{P}_{1,3}\text{O}_x$ à 450°C. La conversion est de 23,3% avec une sélectivité de 76,61% pour le méthacrylate de méthyle, 10,9% pour l'isobutyrate de méthyle et 14,0% pour l'acide méthacrylique.

EXEMPLE 16

On répète l'exemple 10 avec un catalyseur de formule empirique $\text{Fe}_{1,0}\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{1,17}\text{Ti}_{1,7}\text{O}_{215,0}/\text{SiO}_2$ à une température de 390°C, mais le rapport molaire de l'acide isobutyrique au méthanol est de 1:3. La conversion est de 84% avec une sélectivité pour le méthacrylate de méthyle de 11,6%.

EXEMPLE 17

On répète l'exemple 10 avec un catalyseur de formule empirique $\text{Fe}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}\text{Ba}_{2,0}\text{Mo}_{3,6}\text{O}_x$ à une température de 400°C, mais avec une vitesse spatiale horaire du liquide de 2100 et un rapport acide isobutyrique/méthanol de 1:1 en volume. La conversion est de 74,5% et la sélectivité est de 14,3% pour le méthacrylate de méthyle, de 13,55% pour l'acide méthacrylique et de 20,6% pour l'isobutyrate de méthyle.

EXEMPLE 18

On répète l'exemple 10 avec un catalyseur de formule empirique $\text{Cu}_{0,1}\text{Ba}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{Mo}_{1,2}\text{O}_x$ à une température de 305°C. La conversion est de 66% et la sélectivité pour le méthacrylate de méthyle est de 11,7%.

EXEMPLE 19

On répète l'exemple 10, sauf que l'on utilise l'acide propionique et le rendement en acrylate de méthyle est de 30%.

EXEMPLE 20

- 5 On répète l'exemple 10, sauf que l'on utilise l'acide propionique et le décanol et le rendement en acrylate de décyle est de 5%.

EXEMPLE 21

- 10 On répète l'exemple 10, sauf que l'on utilise l'acide 3-méthylbutyrique et l'éthanol. Le rendement en 3-méthylbutène-2-oate d'éthyle est de 8,1%.

EXEMPLE 22

- 15 On répète l'exemple 10, sauf que l'on utilise l'acide 3-méthylpentanoïque. Le rendement en 3-méthylpentène-2-oate de méthyle est de 4,2%.

EXEMPLE 23

- On répète l'exemple 10, sauf que l'on utilise l'acide 2,3-diéthylpentanoïque. Le rendement en 2,3-diéthylpentène-2-oate de méthyle est de 3,8%.

20 EXEMPLE 24

On répète l'exemple 10, sauf que l'on utilise un catalyseur de formule empirique $\text{Ni}_{1,0}\text{As}_{0,4}\text{Mg}_3\text{O}_x$. Le rendement en méthacrylate de méthyle est de 10,1%.

EXEMPLES 25 à 31

- 25 On suit le mode opératoire de l'exemple 10 en utilisant les catalyseurs décrits dans la colonne 2 du tableau ci-après pour obtenir les rendements en méthacrylate de méthyle (MAM) indiqués dans la colonne 3 du tableau.

T A B L E A U

30	Exemple	Catalyseur	Rendement en MAM
	25	$\text{Cu}_{0,1}(\text{CrO}_3)_{0,01}\text{O}_x$	5%
	26	$\text{Fe}(\text{MoO}_4)_{0,1}\text{Ba}_{0,1}\text{O}_x$	8%
	27	$\text{Ni}(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42})_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{O}_x$	4%
35	28	$\text{Fe}(\text{SiO}_3)_{0,6}\text{Ba}_3\text{O}_x$	10%

T A B L E A U (suite)

Exemple	Catalyseur	Rendement en MAM
29	$\text{Ni}(\text{WO}_4)_{10}\text{Na}_{10}\text{O}_x$	6%
5 30	$\text{Cu}(\text{VO}_4)_2\text{Mg}_{16}\text{O}_x$	4,2%
31	$\text{Fe}(\text{WO}_4)_{0,1}(\text{VO}_4)_{0,2}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_x$	3,8%

Les exemples suivants illustrent la nécessité d'utiliser les catalyseurs de l'invention.

EXEMPLE COMPARATIF 1

- 10 On fait passer un mélange d'alimentation d'acide isobutyrique/eau/oxygène/azote dans les proportions molaires de 1/2,58/0,8/15,6 sous la pression atmosphérique, avec une durée de contact de 0,47 s à 330°C; à travers un lit de 15 ml de particules de 1,30-1,68 mm d'un catalyseur ayant la formule empirique
- 15 $\text{Sb}_{1,0}\text{P}_{1,0}\text{Mo}_{12,0}\text{O}_x/15,1\%$ en poids de TiO_2 pendant 1 h, pour obtenir une conversion de 46,5% en poids de l'acide isobutyrique avec une sélectivité pour l'acide méthacrylique de 64%.

- Le catalyseur est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 212 767 et on le prépare par la méthode en suspension en dissolvant 212 g de molybdate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée. On ajoute ensuite 10,8 g d'acide phosphorique et 22,8 g de trichlorure d'antimoine et, après avoir mélangé, on sèche la suspension à 120°C pendant 16 h, puis on calcine à 350°C pendant 15 h. On broie ou on tamise le mélange calciné et on utilise les
- 25 fractions de 1,30-1,68 mm.

EXEMPLE COMPARATIF 2

- On fait passer un mélange d'alimentation d'acide isobutyrique/méthanol/oxygène/azote dans les proportions molaires de 1/2,5/0,81/7,0 à travers le lit de particules de catalyseur
- 30 décrit à l'exemple comparatif 1, sauf que la durée de contact est de 0,58 s et la température de réaction de 320°C. La conversion de l'acide isobutyrique est de 72%, avec une sélectivité de $80 \pm 3\%$ pour l'isobutyrate de méthyle, de 6% pour l'acide méthacrylique et de moins de 1% pour le méthacrylate de méthyle.

La conversion, la sélectivité et la durée de contact utilisées dans les exemples précédents sont définies comme suit :

$$\text{Conversion \%} = \frac{\text{moles d'AIB introduit} - \text{moles d'AIB récupéré}}{\text{moles d'AIB introduit}} \times 100\%$$

$$5 \quad \text{Sélectivité \%} = \frac{\text{moles de composé formé}}{\text{moles d'AIB introduit} - \text{moles d'AIB récupéré}} \times 100\%$$

$$\text{Durée de contact} = \frac{\text{ml de lit catalytique}}{\text{débit total d'alimentation ml/h}} \times \frac{3\,600\text{ s}}{\text{h}} \times \frac{293^\circ\text{K}}{T_R}$$

où T_R est la température de réaction en degrés Kelvin et le débit total d'alimentation est défini comme la somme des réactifs, de l'eau, de l'azote et des autres diluants, tels que CO_2 , hélium

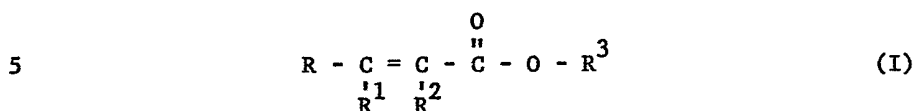
10 ou argon, exprimée en ml par heure à 293°C .

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et

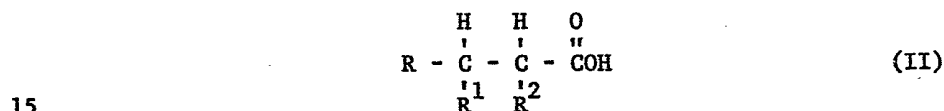
15 de l'esprit de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la production d' α -alcénoates d'alkyle de formule générale



dans laquelle R, R¹ et R² sont différents ou identiques et choisis parmi l'hydrogène, le groupe méthyle et le groupe éthyle et R³ est un groupe alkyle jusqu'en C₁₀, caractérisé en ce que l'on met en
10 contact un catalyseur d'oxydéshydrogénation-estérification avec un mélange d'alimentation composé d'un acide saturé de formule générale



dans laquelle R¹ et R² sont tels que définis ci-dessus, d'un alcool de formule générale R³-OH dans laquelle R³ est tel que défini ci-dessus et d'oxygène, pendant une durée suffisante pour former un ester de formule générale I.

20 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'alcool à l'acide saturé dans le mélange d'alimentation est de 1 à 5 moles d'alcool par mole d'acide saturé, le rapport molaire de l'oxygène à l'acide saturé dans le mélange d'alimentation est de 0,5 à 1 mole d'oxygène par
25 mole d'acide saturé et la concentration de l'acide saturé dans la charge d'alimentation est de 3 à 6 moles %.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la température est de 250 à 550°C.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la pression absolue est de 0,1 à 10 bars.
30

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la durée de contact est de 0,2 à 2 s.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que le mélange d'ali-

mentation comprend en outre de l'eau, le rapport molaire de l'eau à l'acide saturé étant de 0,5 à 20 moles d'eau par mole d'acide saturé.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 5 et 6, caractérisé en ce que le catalyseur est composé d'un atome métallique représenté par Me et choisi parmi le cuivre, le fer, le nickel et leurs mélanges et d'un anion d'acide représenté par A et choisi parmi les anions arséniate (AsO_4^{3-}), perborate (BO_3^-), chromate (CrO_4^{2-}), molybdate (MoO_4^{2-}), hétéropolyphosphomolybdate ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}^{3-}$), hétéropolysilicomolybdate ($\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}^{4-}$), phosphate (PO_4^{3-}), silicate (SiO_3^{2-}), tungstate (WO_4^{2-}), vanadate (VO_4^{3-}) et leurs mélanges, ledit catalyseur étant représenté par la formule empirique générale suivante :



dans laquelle x représente le nombre d'atomes d'oxygène, pour un atome Me dans le catalyseur, nécessaires pour satisfaire l'état d'oxydation du catalyseur; y représente 0,01 à 100 anions A pour 1 atome Me dans le catalyseur; N représente un atome auxiliaire qui favorise l'activité catalytique du catalyseur et qui est choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, le cobalt, l'argent, le bismuth, le tellure et leurs mélanges; et z représente 0 à 20 atomes N pour 1 atome Me.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que le catalyseur est composé de fer, de phosphore et d'un élément auxiliaire choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le francium, le lanthane, le cobalt, l'argent et le tellure et il est représenté par la formule empirique $\text{FeP}_{1-2}\text{M}_{0,01-1}\text{O}_x$, dans laquelle le nombre d'atomes de phosphore est de 1 à 2 pour 1 atome de fer, le nombre d'atomes de l'élément auxiliaire M est de 0,01 à 1 pour 1 atome de fer et x représente le nombre d'atomes d'oxygène nécessaire pour satisfaire l'état d'oxydation du catalyseur.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température est de 375 à 410°C, la pression est

sensiblement égale à la pression atmosphérique, le rapport molaire H_2O /acide est de 4 à 6 moles d'eau pour 1 mole d'acide, la durée de contact est de 0,3 à 1 s et la concentration de l'acide saturé est de 3 à 6 moles %.

- 5 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que l'acide est choisi parmi l'acide isobutyrique et l'acide propionique et l'alcool est le méthanol.

- 10 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'acide est l'acide isobutyrique.