

(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
29 décembre 2004 (29.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/113259 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 47/04, 45/33, B01J 23/22

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001483

(22) Date de dépôt international : 15 juin 2004 (15.06.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/07269 17 juin 2003 (17.06.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ATO-FINA** [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MILLET, Jean-Marc** [FR/FR]; 76, boulevard des Belges, F-69006 Lyon (FR). **NGUYEN, Dinh, Lam** [VN/FR]; 2, rue de Rome, F-67000 Strasbourg (FR). **LORIDANT, Stéphane** [FR/FR]; 63, avenue du Parc, F-01700 Miribel (FR).

(74) Mandataire : **BONNEL, Claudine**; Atofina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet-La Défense 10, F-92091 Paris La Défense (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING FORMALDEHYDE BY MEANS OF SELECTIVE METHANE OXIDATION

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE FORMALDEHYDE PAR OXYDATION SELECTIVE DU METHANE

(57) Abstract: The invention relates to a one-step method of producing formaldehyde by selective oxidation of gas-phase methane in the presence of a catalyst having an active species comprising vanadium, which is supported on silicon dioxide SiO₂. The invention is characterised in that the aforementioned catalyst is prepared using a coprecipitation method and in that at least 50 % vanadium is present in the catalyst in the form of at least one monomer species.

(57) Abrégé : Ce procédé en une seule étape de fabrication du formaldéhyde par oxydation sélective du méthane en phase gazeuse en présence d'un catalyseur dont l'espèce active est constituée par du vanadium et qui est supporté sur du dioxyde de silicium SiO₂ est caractérisé par le fait que ledit catalyseur est préparé selon un procédé de co-précipitation et qu'au moins 50% du vanadium est présent dans le catalyseur sous la forme d'au moins une espèce monomérique.



WO 2004/113259 A1



Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

La présente invention porte sur un procédé de fabrication du formaldéhyde par oxydation sélective de méthane.

A l'heure actuelle, le procédé industriel de fabrication du formaldéhyde comprend trois étapes :

- la première étape est le vaporeformage du méthane en gaz de synthèse, qui est une réaction endothermique qui se fait à haute température ($> 800^{\circ}\text{C}$) et consomme donc une grande quantité d'énergie ; puis
- 10 - la réaction sous pression du gaz de synthèse sur des catalyseurs de type oxydes mixtes à base de cuivre, de zinc et de chrome, ce qui permet d'obtenir le méthanol ; et finalement
- l'oxydation du méthanol sur des molybdates de fer ou
15 sur de l'argent métallique, qui est une réaction exothermique qui conduit au formaldéhyde.

L'addition des différentes étapes se traduit par des pertes énergétiques importantes et une production de CO_2 conséquente.

20 L'objectif de la présente invention est donc de proposer un procédé industriel permettant de produire le formaldéhyde en une seule étape par oxydation sélective du méthane à basse pression.

Des synthèses du formaldéhyde en une seule étape
25 ont été décrites dans les deux brevets cités ci-dessous et dans des articles correspondants de la littérature. Ces synthèses permettent d'atteindre des sélectivités en formaldéhyde de l'ordre de 60% pour des conversions de l'ordre de 4% en mode co-alimenté, soit un rendement de
30 2,4%. (Le mode « co-alimenté » signifie que méthane et oxygène sont alimentés simultanément dans le réacteur par opposition au mode « redox » dans lequel oxygène ou air et méthane sont alimentés alternativement). Les meilleurs rendements décrits à ce jour à 600°C sont de l'ordre de

3,6%, mais à des sélectivités plus faibles de 30% pour 12% de conversion.

(1) La demande de brevet allemand DE-A1-199 10 145 décrit un procédé de fabrication de formaldéhyde à partir du méthane en phase gazeuse suivant lequel on fait réagir du méthane avec de l'oxygène en présence d'un catalyseur avec un rapport $\text{CH}_4:\text{O}_2$ de 12,5 à 5, à une température de 580°C à 680°C, sous une pression de 100 kPa à 300 kPa et des charges de 90 000 à 300 000 $\text{l.kg}_{\text{cata}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, le catalyseur étant un dioxyde de silicium mésoporeux avec une surface spécifique $S_{\text{BET}} > 500 \text{ m}^2/\text{g}$, qui renferme comme promoteur une espèce oxydée hautement dispersée de vanadium de valence 4 et 5.

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation d'une zéolithe mésoporeuse MCM-41 ou MCM-48 par une solution de métavanadate d'ammonium ou d'oxalate de vanadyle. Après imprégnation, les solides sont séchés sous vide, puis calcinés à 600°C. Ces catalyseurs sont à 1,5-4% en poids de vanadium et ont été dans l'ensemble testés dans des conditions de température de 620°C et de vitesse volumique horaire de 100 000 h^{-1} .

Les sélectivités obtenues restent inférieures à 26% pour des conversions inférieures à 8,5%.

Les travaux des inventeurs du procédé selon DE-A1-199 10145 ont fait l'objet d'un article paru dans J. Catal. 191 (200) 384, qui est pris en compte dans le présent Exemple de référence 1.

(2) Le brevet américain US-B1-6 294 701 décrit également un procédé permettant de produire directement du formaldéhyde à partir d'un gaz mixte de méthane et d'oxygène en présence d'un catalyseur comprenant de l'acide 12-molybdosilicique supporté sur de la silice, de la vapeur d'eau étant adressée au gaz mixte de méthane et d'oxygène de telle sorte que la vapeur d'eau occupe 40 à 80% en

volume du volume total formé par le gaz mixte et la vapeur d'eau.

Les performances de ces catalyseurs sont de l'ordre de 80% de sélectivité et 20% de conversion, mais
5 semblent difficilement reproductibles. Ces performances seraient non seulement dues à la formulation du catalyseur mais aussi aux conditions de test et d'activation utilisées. En effet, pour atteindre ces niveaux de performance, il est nécessaire d'activer le catalyseur avec
10 une montée en température extrêmement rapide de l'ordre de 100°C par minute. Par ailleurs, cette activation et la réaction doivent être effectuées en présence d'une forte pression partielle d'eau. L'effet de l'eau avec ce catalyseur est prépondérant, dans les conditions de test
15 utilisées.

Lorsque le catalyseur nécessite une forte quantité d'eau pour travailler, le formol qui est obtenu après condensation des effluents de la réaction se trouve alors fortement dilué. Il faut alors le distiller pour
20 obtenir une concentration d'au moins 37% en poids qui correspond à la concentration type du formol commercial. Cette concentration peut être recalculée à partir des exemples décrits dans le brevet en tenant compte de l'eau produite par la réaction : une mole par mole de formol, et
25 2 moles par mole de Co_x . Ainsi la concentration la plus élevée dans tous les exemples du brevet américain US-B1-6 294 701 ne dépasse pas 8,4% en poids (Tableau 4, colonne $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 6/4$).

Le même calcul a été effectué pour les exemples
30 de la présente demande. On constate notamment que, dans les Exemples 19 à 21, la concentration en formol est supérieure à 10% en poids. Ainsi, l'exemple 19 présente une sélectivité et une conversion tout à fait acceptables, et une teneur en formol qui a directement une valeur

commerciale. Les effluents plus concentrés en formol permettent d'économiser sur le coût de la distillation.

Les travaux des inventeurs du procédé selon US-B1-6 294 701 ont fait l'objet d'un article paru dans
5 Journal of Catalysis, 190 (2000) 118-127, qui est également pris en compte dans le présent Exemple de référence 2.

Ainsi, les conditions de mise en œuvre des deux procédés connus qui viennent d'être évoqués sont des conditions sévères, les vitesses de chauffage élevées
10 nécessitant des réacteurs particuliers, par exemple un réacteur à chauffage par induction ou par micro-ondes, ou encore un réacteur à circulation de catalyseur pour atteindre, par une substitution d'un inerte par du catalyseur, des vitesses de chauffage très rapides.

15 La présente invention a pour objectif de remédier aux inconvénients de ces deux procédés connus d'obtention directe en une seule étape du formaldéhyde par oxydation du méthane, en proposant des catalyseurs qui permettent d'obtenir des sélectivités plus fortes à plus basse
20 température pour des conversions équivalentes.

On connaît selon la littérature la réactivité de systèmes catalytiques à base d'oxyde de molybdène MoO_3 ou d'oxyde de vanadium V_2O_5 supportés sur de la silice SiO_2 , de l'oxyde de titane TiO_2 ou de l'alumine Al_2O_3 dans la
25 réaction d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde (J. Catal. 167, (1997), p66-76 ; J. Catal. 148, (1994) p388-394 ; Catalysis Today 28 (1996) p363-371 ; J. Catal. 173, (1998), p238-242). Les systèmes catalytiques à base de V_2O_5 supportés sur de la silice, étudiés dans ces
30 publications, présentent la particularité commune d'être préparés par imprégnation d'une solution de métavanadate sur un support de silice commerciale. Les performances catalytiques obtenues par ces systèmes pour l'oxydation du méthane en formaldéhyde, notamment la sélectivité et la

productivité en formol, restent insuffisantes pour l'optimisation d'un procédé industriel.

Il a maintenant été découvert de façon surprenante que les catalyseurs à base de vanadium supportés sur du dioxyde de silicium SiO_2 (ou silice), préparés selon un procédé de co-précipitation présentent une dispersion importante du vanadium sur le support de silice et conduisent à de meilleures performances catalytiques pour la fabrication du formaldéhyde par oxydation sélective du méthane en phase gazeuse.

La présente invention a donc pour objet un procédé en une seule étape de fabrication du formaldéhyde par oxydation sélective du méthane en phase gazeuse en présence d'un catalyseur dont l'espèce active est constituée par du vanadium et qui est supporté sur du dioxyde de silicium SiO_2 , caractérisé par le fait que ledit catalyseur est préparé selon un procédé de co-précipitation et qu'au moins 50%, de préférence au moins 70%, du vanadium est présent dans le catalyseur sous la forme d'au moins une espèce monomérique.

On entend par procédé de co-précipitation, la précipitation simultanée de la silice et du vanadium à partir de solutions de métavanadate et d'orthosilicate. Ce type de procédé permet d'obtenir une meilleure dispersion du vanadium sur la silice synthétisée in-situ et ainsi une teneur importante d'espèces monomériques du vanadium dans le catalyseur.

On entend par espèce monomérique du vanadium, une espèce qui n'a pas de liaison V-O-V. On pourra par exemple se référer à l'article de H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.-U. Wolf et B. Lücke, J. Catal 191(2000) 384. Cette espèce est notamment du type Ia, Ib, II, III, IV et V de la Figure 16 de cet article.

La détermination de la teneur en espèce(s) monomérique(s) du vanadium est donnée notamment par l'analyse par thermoréduction en température programmée (TRP), dont les modalités sont fournies au point F du
5 présent Exemple 11.

Conformément à un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention on utilise un catalyseur qui a été préparé par :

- mélange d'une solution d'agent tensio-actif, d'une
10 solution de chlorure d'ammonium et d'une solution de métavanadate d'ammonium et ajustement du pH à une valeur de 3,5 à 8, de préférence de 4 à 6 ;
- ajout d'orthosilicate de tétraéthyle à une température de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 50°C, et co-
15 condensation pendant 1 à 72 h à une température de 10 à 100°C ;
- élimination de l'agent tensio-actif à partir du précipité obtenu à l'étape précédente ;
- séchage du solide à une température de 60 à 150°C
20 pendant 2 à 24 heures ; puis
- calcination à une température de 550 à 700°C pendant 2 à 12 heures.

Conformément à un second mode de réalisation du procédé selon l'invention, on utilise un catalyseur qui a
25 été préparé par :

- mélange d'une solution d'agent tensio-actif, d'une solution de chlorure d'ammonium et d'une solution de métavanadate d'ammonium qui a été traitée par de l'eau oxygénée et ajustement du pH à une valeur de 3,5 à 8,
30 de préférence de 4 à 6 ;
- ajout d'orthosilicate de tétraéthyle à une température de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 50°C, co-condensation pendant 1 à 72 heures à une température de 10 à 100°C ;

- ajout d'ammoniaque à la solution de synthèse pour éliminer les éventuelles espèces oligomériques du vanadium et poursuite de la co-condensation pendant 1 à 24 heures à une température de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 50°C ;
- élimination de l'agent tensio-actif à partir du précipité obtenu à l'étape précédente ;
- séchage du solide à une température de 60 à 150°C pendant 2 à 24 heures ; puis
- calcination à une température de 550 à 700°C pendant 2 à 12 heures.

Conformément à un troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention, on utilise un catalyseur qui a été préparé par :

- mélange de VOCl_3 avec l'orthosilicate de tétraéthyle partiellement hydrolysé pour obtenir un précurseur mixte ;
- ajout d'une solution ammoniacale à une solution d'agent tensio-actif, puis incorporation du précurseur mixte à la solution résultante à une température de 10 à 50°C ;
- élimination de l'agent tensio-actif à partir du précipité obtenu à l'étape précédente ;
- séchage du solide à une température de 60 à 150°C pendant 2 à 24 heures ; puis
- calcination à une température 550 à 700°C pendant 2 à 12 heures.

Les trois voies de synthèse qui viennent d'être décrites sont des procédés de co-précipitation (ou co-synthèse).

La teneur en vanadium du catalyseur de l'invention peut être de 0,1 à 7 % en poids.

Le rapport molaire Si/V du catalyseur de l'invention peut être de 50 à 850.

Le catalyseur de l'invention peut présenter une surface spécifique de 600 à 1300 m²/g.

Conformément à diverses caractéristiques particulières, le procédé selon l'invention est conduit à
5 une vitesse volumique horaire de 100 à 60 000 h⁻¹; à une vitesse spatiale horaire de gaz de 1000 à 600 000 l.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹; à une température de 500 à 650°C, de préférence de 550 à 600°C; sous une pression de 10⁴ à 10⁶ Pa (0,1 à 10 bars); avec un rapport molaire CH₄ : O₂ de 1
10 à 10. L'oxygène peut être introduit sous forme d'air. (Cependant, pour pouvoir recycler le méthane non converti, il faudrait utiliser de l'oxygène et non de l'air).

Par ailleurs, la charge de gaz peut contenir de l'eau à un taux pouvant aller jusqu'à 40% en moles du flux
15 total.

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

Dans ces exemples, les abréviations suivantes ont été utilisées :

- 20 - C₁₆TMABr : bromure de cétyltriméthylammonium (tensio-actif)
- TEOS : orthosilicate de tétraéthyle
- GHSV (« Gas Hourly Space Velocity ») : vitesse spatiale horaire du gaz
- 25 - DRX : Diffraction des Rayons X
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage
- VVH : Vitesse Spatiale Horaire
- STY (« Space Time Yield ») : rendement massique horaire (unité : g/kg_{cata}.h)
- 30 - RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
- BJH : Barret-Joyner-Halenda, méthode de mesure de surface spécifique et de distribution poreuse bien connue en catalyse
- DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazylhydrate
- 35 - TRP : Thermoréduction en température programmée.

EXEMPLE 1 (de référence) (Préparation du Catalyseur par Imprégnation)

5 Le catalyseur $\text{VO}_x/\text{MCM41}$ est rapporté dans la littérature par H. Berndt et al, cité plus haut comme catalyseur relativement actif et sélectif pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde.

Pour cette raison, il a été choisi comme
10 catalyseur de référence à des fins de comparaison avec les performances catalytiques des catalyseurs de la présente invention.

Sont présentés dans le Tableau I ci-après les résultats d'un essai catalytique décrit dans l'article
15 précité de H. Berndt et al et effectué dans les conditions opératoires suivantes :

- GHSV : $180\,000 \text{ l.kgcata}^{-1}.\text{h}^{-1}$
- Température de la réaction : 595°C
- Masse du catalyseur chargé dans le réacteur : 0,0275 g
- 20 - Débit du gaz entrant : 82.5 ml/min.
- Composition du gaz entrant (% en moles) :

CH_4	: 53,2
O_2	: 9,93
N_2	: 36,87

25

EXEMPLE 1BIS (de référence) (Préparation du Catalyseur par Imprégnation)

On a re préparé le catalyseur de l'Exemple 1 pour
30 la méthode de préparation décrite par H. Berndt et al, à savoir par imprégnation du support MCM41 dans une solution aqueuse contenant NH_4VO_3 , le solide imprégné étant ensuite séché à l'évaporateur rotatif.

35 A - Préparation du Support MCM41

Cette synthèse n'est pas décrite dans l'article précité de H. Berndt et al.

On a préparé une solution contenant :

- 3,36 g de $C_{16}TMABr$;
- 5 - 168 ml de H_2O ; et
- 13 ml de solution d'ammoniaque à 28% en poids.

On a maintenu cette solution sous agitation pendant 10 minutes avant l'ajout de 14 ml de TEOS. Le rapport molaire du gel obtenu est de :

10

TEOS : NH_4OH : $C_{16}MTABr$: H_2O .

1M : 1,64M : 0,15M : 126M

Le gel maintenu sous agitation pendant une nuit a
15 conduit à un solide qui a été récupéré par filtration et lavé successivement par de l'eau permutée et de l'éthanol absolu. Ce solide a ensuite été séché à 120°C pendant une nuit. Une calcination a été effectuée à 550°C pendant 5 heures avec une rampe de montée de la température de
20 1°C/min.

Les caractérisations physico-chimiques du support déterminées par les techniques de DRX et d'adsorption isotherme correspondent bien à celles d'une MCM41.

25 B - Imprégnation de VO_x sur le Support MCM41

On a utilisé 1,5 g du support MCM41 préparé selon le paragraphe A ci-dessus et 10 ml d'une solution aqueuse contenant 0,0946 g de NH_4VO_3 , correspondant à une teneur de
30 2,8% en poids de vanadium dans le solide final.

On a soumis le support à un prétraitement sous vide dans un évaporateur rotatif à 80°C pendant six heures. On a refroidi le solide maintenu sous vide à la température ambiante et on a alors injecté la solution de NH_4VO_3 dans
35 le ballon de l'évaporateur rotatif. On a maintenu le ballon en rotation pendant une heure, puis on a fait

évaporer l'eau lentement à 50°C. On a séché le solide obtenu à 120°C pendant 8 heures et enfin on l'a calciné sous air à 600°C pendant 16 heures.

Ce catalyseur a été dénommé V28IMP dans ce qui
5 suit.

Le spectre Raman du solide obtenu présente une raie vers 915 cm⁻¹, caractéristique d'espèces polymériques du vanadium.

10 C - Essai Catalytique sur le Catalyseur Obtenu à l'Etape B

On a conduit cet essai dans les mêmes conditions que celles présentées à l'Exemple 1.

Les résultats sont indiqués dans le Tableau I.

15 Tableau I : Essai Catalytique avec le Catalyseur VO_x/MCM41 à 2,8 % en Poids de Vanadium et un Rapport Molaire Si/V
Calculé de 63.

Catalyseur	VVH (h ⁻¹)	Conver- sion du CH ₄ (%)	Sélectivité en (%)				STY _{HCHO} (g.kg _{cata} ⁻¹ . h ⁻¹)	Teneur en formaldéhyde calculée (% en poids)
			HCHO	CO	CO ₂	CH ₃ OH		
Exemple 1	NC	3,2	29,1	NC	NC	0,7	1083	22,1
Exemple 1bis (V28IMP)	36400	3,1	34,3	59,9	4,8	0,5	1364	25,7

NC : non communiqué

20

EXEMPLE 2 (de référence)

Le catalyseur MoO₃/SiO₂ (sol-gel) est également rapporté dans la littérature par T. Sugino, A. Kido, N.
25 Azuma, A. Ueno et Y. Udagawa, J. catal, 190(2000)118-127,
comme catalyseur relativement actif et sélectif pour
l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde.

Pour cette raison, il a été choisi comme autre catalyseur de référence à des fins de comparaison avec les performances catalytiques des catalyseurs de la présente invention.

5 Sont présentés dans le Tableau II les conditions opératoires et les résultats d'un essai catalytique décrit dans l'article précité de T.Sugino et al avec un catalyseur $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ sol-gel à 2% en poids de MoO_3 - ce qui correspond à la teneur des meilleurs catalyseurs décrits dans cet
10 article - et ayant un rapport molaire Si/Mo calculé de 117.

EXEMPLE 2BIS (de référence)

A - Préparation du Catalyseur $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ sol-gel

15

On a re préparé le catalyseur de l'Exemple 2 pour la méthode sol gel décrite par T. Sugino et al. (En raison du manque de données précises concernant la composition du gel de préparation, un rapport optimal entre l'éthylène glycol et TEOS a été trouvé par des essais successifs) :

On a mis en solution 0,13 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 40 ml d'éthylène glycol. On a ensuite ajouté 20 ml de TEOS dans cette solution. On a maintenu le mélange sous agitation pendant 3 jours pour hydrolyser totalement TEOS
25 et former le gel. On a ensuite séché celui-ci à 120°C en étuve pendant 24 heures et on l'a calciné à 600°C sous air pendant 2 heures. Le catalyseur ainsi obtenu contenait 2% en poids de MoO_3 .

Aucune raie de diffraction des rayons X
30 caractéristique de MoO_3 n'a été détectée.

B - Essai Catalytique sur le Catalyseur Obtenu à l'Etape A

35

On a conduit cet essai dans les conditions indiquées dans le Tableau II. Les résultats sont également indiqués dans le Tableau II.

Tableau II : Essai Catalytique avec le Catalyseur $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ sol-gel à 2% en Poids de MoO_3 et un Rapport Moltaire Si/Mo Calculé de 117

Rapport molaire $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ de la charge : 4:1:5

Catalyseur	Masse de catalyseur (g)	Débit de la charge (cm^3/min)	VVH (h^{-1})	GHSV ($\ell \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Conversion du CH_4 (%)	Sélectivité (%) en				STY_{HCHO} ($\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Teneur en formal-déhyde calculée (% en poids)
							HCHO	CO	CO_2	CH_3OH		
Ex. 2	1,5	66,7	NC	2667	550	2,9	52	10	30	8	22	1,9
					600	8,2	35	17	37	11	41	3,3
Ex. 2bis	0,3	13,5	405	2700	550	0,92	74,6	7,9	16,4	1,2	10	0,9
					600	9,01	43,3	49,9	5,1	1,1	56	4,5

15

Le sous-produit majoritaire est ici le CO₂.

EXEMPLES 3 à 8 : PREPARATION DE CATALYSEURS DE L'INVENTION

5 A - Mode Opératoire Général

On a préparé une solution A de 2,72 g de C₁₆TMABr dans 50 ml d'eau.

10 On a préparé parallèlement une solution B de 30,27 g de chlorure d'ammonium dans 90 ml d'eau.

On a préparé une solution C de métavanadate d'ammonium dans 5 ml d'eau en utilisant la quantité nécessaire de métavanate d'ammonium pour obtenir la
15 concentration voulue en vanadium dans le catalyseur.

On a mélangé les trois solutions A, B et C pour obtenir une solution dont le pH a été ajusté entre 4 et 6 par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque diluée. Le temps de maturation de cette solution peut être
20 ajusté.

On a ajouté 7 ml de TEOS à une température de 30 à 40°C sous reflux. La précipitation du mélange a été poursuivie pendant 24 h. Le précipité obtenu a été filtré sous vide, puis lavé à l'eau chaude. C₁₆TMABr a ensuite été
25 extrait par lavage dans l'éthanol à 80°C pendant 2 heures. Le séchage du solide a été effectué à 100°C pendant 12 heures, avant calcination à 650°C pendant 6 heures avec une rampe de température de 1°C/min.

Les rapports molaires des composants de la solution
30 de préparation étaient les suivants :

TEOS : NH₄Cl : C₁₆TMABr : NH₄VO₃ : H₂O
0,5 : 9,2 : 0,12 : y : 130.

35 Ainsi, seules les quantités de métavanadate d'ammonium ont été modifiées pour les différentes préparations.

B - Catalyseurs V08, V12, V16, V20, V24 et V32 (selon les Exemples respectivement 3 à 7)

Ces différents catalyseurs ont été préparés avec des valeurs y de respectivement 0,008, 0,012, 0,016, 0,020, 0,024 et 0,032, soit avec des masses de métavanadate d'ammonium de respectivement 0,058, 0,086, 0,115, 0,145, 0,173 g et 0,23 g.

Les rendements de synthèse étaient compris entre 90 et 95% en poids.

10

EXEMPLE 9 : PREPARATION DU CATALYSEUR V16MC2 DE L'INVENTION

On a conduit cette synthèse sur le principe suivant : une solution de métavanadate d'ammonium a été traitée avec de l'eau oxygénée dans le but d'obtenir l'ion diperoxovanadium. Les espèces oligomériques de vanadium qui auraient pu se déposer ont été éliminées par un ajout d'ammoniaque à la solution de synthèse après la co-condensation des espèces silicium et vanadium :

2,72 g de $C_{16}TMABr$ ont été dissous dans 50 ml d'eau ; 30,27 g de NH_4Cl ont été dissous dans 90 ml d'eau et 0,115 g de NH_4VO_3 ont été dissous dans 5 ml d'eau. Après la dissolution totale de NH_4VO_3 , cette solution a été maintenue à 80°C et trois gouttes de solution d' H_2O_2 à 35% ont été introduites sous agitation pendant 30 minutes.

En mélangeant les trois solutions, on a obtenu une solution dont le pH est compris entre 4 et 6.

7 ml de TEOS ont ensuite été ajoutés sous agitation et reflux à la température contrôlée de 40°C. La co-condensation de Si et V s'est effectuée pendant 24 heures. 20 ml de la solution d'ammoniaque à 28% en poids de NH_3 ont ensuite été ajoutés dans le mélange de synthèse qui a été

encore maintenu sous agitation et reflux à la température de 40°C pendant 12 heures.

Les rapports molaires des composants de la solution de préparation étaient les suivants :

5

TEOS : NH_4Cl : $\text{C}_{16}\text{TEABr}$: NH_4VO_3 : H_2O
0,5 : 9,2 : 0,12 : 0,016 : 130.

10 Le précipité a été filtré sous vide, lavé à l'eau chaude. $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ a ensuite été extrait par lavage dans l'éthanol à 80°C pendant 2 heures. Le séchage du solide obtenu s'est fait à 100°C pendant 12 heures. Il a ensuite été calciné sous air à un débit de 50 cm^3/min à 650°C pendant 6 heures avec une rampe de montée en température de 1°C/min.

15

EXEMPLE 10 : PREPARATION DU CATALYSEUR V16NP DE L'INVENTION

Cette préparation repose sur le principe suivant :

20 TEOS a été hydrolysé partiellement dans le but d'obtenir HO-Si(OR)_3 (où R = éthyle). Les espèces vanadium sont fixées sur HO-Si(OR)_3 par action de VOCl_3 . Le produit obtenu a alors été utilisé comme précurseur pour la synthèse de type MCM41 en milieu basique et à température ambiante.

25 A - Synthèse du Précurseur Mixte

14 ml de TEOS ont été partiellement hydrolysés par 1,1 ml de H_2O , dont le pH a été ajusté à 3 par une solution diluée d'acide oxalique. Le rapport molaire de ce mélange
30 était de 4 moles de TEOS pour 1 mole d' H_2O . Cette étape a duré 14 h, sous agitation à une température maintenue à 50°C. Une solution homogène et transparente a été obtenue.

Le précurseur VOCl_3 a été pris dans une boîte à gants sous argon pour éviter le contact de l'air humide avec le VOCl_3 . VOCl_3 a été mélangé avec TEOS partiellement hydrolysé sous argon. Un « précurseur mixte » légèrement jaune a été obtenu après 24 h de réaction sous agitation à la température ambiante.

B - Synthèse d'un Solide de Type MCM41 à partir du Précurseur Mixte

$\text{C}_{16}\text{TMABr}$ a été dissous dans de l'eau distillée. Une solution de NH_4OH à 28% en poids y a été ajoutée et le mélange a été maintenu sous agitation pendant 10 minutes. Puis, le précurseur mixte obtenu à l'étape A a été ajouté goutte à goutte en agitant, sous reflux à la température contrôlée de 40°C . Les rapports molaires des composants de la solution de préparation sont les suivants :

TEOS	:	VOCl_3	:	NH_4OH	:	$\text{C}_{16}\text{TMABr}$	:	H_2O
1	:	0,032	:	1,64	:	0,15	:	126

La précipitation s'est effectuée pendant 24 heures. Le précipité a été filtré sous vide, lavé à l'eau chaude. $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ a ensuite été extrait par lavage dans l'éthanol à 80°C pendant 2 heures. Le séchage du solide obtenu s'est fait à 100°C pendant 12 heures, avant calcination sous air avec un débit de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ à 650°C pendant 6 heures avec une rampe de température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

EXEMPLE 11 : CARACTERISATION DES CATALYSEURS DE L'INVENTIONA - Spectroscopie Raman

5 La spectroscopie Raman donne un signal caractéristique des espèces monomériques du vanadium en coordinance tétraédrique, à 1035 cm^{-1} . Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre Dilor-XY. La raie à $514,53\text{ nm}$ d'un laser d'Ar-Kr était focalisée avec un objectif
10 de microscope de grossissement 50. La puissance laser sur l'échantillon était de l'ordre de 8 mW . Par cette méthode les raies caractéristiques des espèces vanadium polymériques ne sont pas observées.

 Les Figures 1 et 2 du dessin annexé représentent les
15 résultats obtenus. Sur la Figure 1, on peut remarquer l'absence ou l'intensité très faible de la raie à 915 cm^{-1} , laquelle correspond à l'espèce polymérique. Sur la Figure 2, on peut observer la comparaison entre le catalyseur de l'Exemple 1bis et celui de l'Exemple 6.

20

B - Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

 La technique de RPE permet de distinguer les espèces monomériques des espèces polymériques. Les spectres RPE des
25 catalyseurs ont été collectés à -196°C sur un appareil « Varian E-Line EPR Spectrometer ». La puissance de micro-onde est de 10 mW pour une fréquence de résonance de $9,55\text{ GHz}$ et une modulation de 100 kHz . Les valeurs des tenseurs (g) des signaux sont mesurées en utilisant le DPPH ($g=2,0036$)
30 comme référence externe.

 Afin de réduire les espèces V^{5+} sur le catalyseur en V^{4+} (actives en RPE), les catalyseurs ont été traités sous vapeur de CH_3OH . Les catalyseurs sont placés à la température de $35\text{-}40^{\circ}\text{C}$ sur des frittés au-dessus de la solution aqueuse de

50% en volume de méthanol dans un conteneur fermé. La réduction dure 48 h à la température ambiante. Dans ces conditions, un pourcentage de 15% environ du vanadium de chaque échantillon est réduit et l'aire relative du signal hyperfin caractéristique des espèces vanadium isolées varie en fonction de la teneur en vanadium selon la Figure 3 du dessin annexé.

Le spectre caractéristique du catalyseur V20 montre les deux sous-spectres correspondant aux spectres vanadium isolés et non isolés (polymériques). Le catalyseur V20 présente la superposition d'une structure hyper fine due aux espèces monomériques et un spectre large caractéristique des espèces polymériques (Figure 4).

Les analyses RPE peuvent être traduites avec les valeurs des tenseurs suivantes. Dans les spectres RPE on observe une composante hyperfine et une composante gaussienne. La première est due aux espèces monomériques.

Tableau III : Résultats des Etudes RPE (cf. Figure 3)

	Spectres hyperfins			Spectres Gaussiens		
	g//	A// (gauss)	g $\perp$	A $\perp$ (gauss)	H _{iso}	G _{iso}
V08	1,9452	196,8	1,9470	210,7	3356,7	1,9781
V12	1,9437	198,2	1,9443	208,1	3355,6	1,9787
V16	1,9425	198,6	1,9522	214,9	3353,6	1,9799
V20	1,9472	197,0	1,9529	215,0	3351,7	1,9811
V16CM2	1,9420	198,4	1,9483	212,3	3357,7	1,9776

C - Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique DRX appliquée aux catalyseurs selon l'invention indique que dans les catalyseurs de l'invention, au mieux une seule raie intense est présente aux bas angles et aucune raie n'est observée au-delà de $2\theta > 10^\circ$.

Les diffractogrammes des catalyseurs présentent un pic aux bas angles. Le pic fin V16NP est caractéristique d'une structure de type MCM41. Les pics larges (autres catalyseurs) indiquent la formation d'une structure amorphe.

5

Tableau IV : Résultats des Etudes DRX

	Position du pic angle 2θ (°)	Largeur à mi hauteur (°)	Distance réticulaire (Å)
V08	1,83	0,71	48,27
V12	2,01	0,82	43,95
V16	1,92	0,77	46,01
V20	2,06	0,78	42,89
V32	1,97	0,67	44,84
V16MC2	1,63	0,68	54,20
V16NP	2,39	0,23	36,96

D - Mesure de Surface Spécifique (BET)

10

La mesure de surface spécifique selon la méthode BET, bien connue en catalyse, indique que les catalyseurs de l'invention ont une grande surface spécifique, de l'ordre de 800 à 1200 m²/g :

15

V08 : 1056 m²/g,
 V16 : 1009 m²/g,
 V32 : 1020 m²/g,
 V16NP : 1217 m²/g,
 V16MC2 : 1135 m²/g.

20

E - Mesures des Distributions Poreuses (BJH d'adsorption isotherme)

25

Les mesures des distributions poreuses sont reportées sur les Figures 5 et 6 du dessin annexé.

La distribution poreuse se traduit par une distribution monomodale ou bimodale selon les catalyseurs. Les distributions ont été découpées selon deux modes pour les pores de diamètre inférieur ou supérieur à 60 Å.

5 Le diamètre poreux du premier mode et du second, la largeur à mi-hauteur (qui traduit la distribution poreuse) et la répartition du volume poreux sont donnés dans le Tableau V suivant :

Tableau V : Résultats des Etudes BJH

10

	d_1 (Å)	Largeur à mi- hauteur (Å)	%V<60Å	d_2 (Å)	Largeur à mi- hauteur (Å)	%V>60Å
V08	35,6	21,7	64,9	65,0	67,0	35,1
V16	34,3	20,9	62,2	63,4	67,3	37,8
V20	32,8	20,5	62,8	62,1	68,1	37,2
V16MC2	35,0	5,2	59,4	51,0	73,0	40,6
V16NP	27,2	1,4	100	-	-	-

Les diffractogrammes de DRX et les BJH d'adsorption isotherme (Figure 7) montrent soit une répartition étroite de
15 tailles de pores centrées vers 50 Å pour l'échantillon V16NP, soit pour tous les autres catalyseurs de l'invention une répartition bi-modale et beaucoup plus large des tailles de pores.

20 F - Thermoréduction en Température Trogrammée (TRP)

La technique de thermoréduction en température programmée a été utilisée pour quantifier les espèces monomériques du vanadium. C'est la seule technique qui
25 permette réellement de quantifier ces espèces. La méthode permet par comparaison avec la teneur en vanadium totale mesurée par analyse chimique, d'en déduire aussi la teneur en vanadium polymérique.

1 - Conditions de la TRP

- Intervalle de température : 25-750°C
- 5 - Rampe de température : 3°C.min⁻¹
- Gaz de réduction : 1% H₂ dans Ar
- Gaz de référence : Ar
- Détecteur : Catharomètre DELSI NERMAG, Température du détecteur : 50°C
- 10 - Prétraitement des échantillons sous argon à 400°C pendant 3 heures

2 - Résultats de l'Etude de TRP

- 15 Les courbes de TRP des catalyseurs V08 à V24 présentent deux raies entre 450 et 750°C environ (Figures 8) :
- une raie la plus intense vers 550°C est attribuée à la réduction des espèces isolées, monomériques sur la surface du catalyseur [V. Sokolovskii, F. Arena, S. Coluccia, 20 A.Parmaliana, J. Catal. 173, 1998, 238 et H. Berndt, A. Martin, A. Brücker, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.U. Wolf, B. Lücke, J. Catal, 191 (2000) 384] ;
 - une raie plus large est observée à une température de l'ordre de 680°C ; elle est attribuée à la réduction des 25 espèces polymériques ou cristallines (de type V₂O₅) [H. Berndt, A. Martin, A. Brücker, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G.U. Wolf, B. Lücke, J. Catal, 191 (2000) 384].

30 L'intégration des deux pics après déconvolution des courbes donne donc la quantité d'hydrogène consommée pour la réduction des deux types d'espèces V⁵⁺. La Figure 8 regroupe les courbes de TRP des catalyseurs V08-V24.

La Figure 9 donne un exemple de la déconvolution d'une courbe de TRP, à savoir la déconvolution du spectre TRP du V12.

La surface de R1 (S_{R1}), qui correspond à la quantité
5 d'hydrogène consommée pour réduire les espèces V^{5+} isolées du catalyseur, s'accroît régulièrement en fonction de la teneur en vanadium des catalyseurs de V08 à V24. En revanche, le rapport molaire entre la quantité d'hydrogène consommée et celle de vanadium du catalyseur ($Rap_{H2/V}$) diminue lorsque l'on
10 augmente la teneur en vanadium du catalyseur.

Le rapport H_2/V ($Rap_{H2/V}$) correspond aux rapports des coefficients stoechiométriques de la réaction de réduction de V^{5+} en V^{3+} par l'hydrogène et donc pour le pic R1 correspond à la proportion d'espèces monomériques.

15 La contribution de la raie R2, qui représente les espèces polymériques dans le catalyseur V28IMP (Exemple 1bis) est plus importante que celle dans les catalyseurs V16NP, V12 et V16MC2 (Figure 10).

Les résultats de la comparaison des courbes de TRP
20 des différents échantillons au niveau de la raie R1 sont présentés dans le Tableau VI suivant :

Tableau VI : Propriétés des Raies R1 des Catalyseurs V/SiO₂ Différents

Exemple	3	4	5	6	7	8	9	1bis
Catalyseur	V08	V12	V16	V20	V24	V16MC2	V16NP	V28IMP
%V en poids	1,25	1,81	2,32	2,78	3,19	1,87	0,8	2,8
Masse d'échantillon (mg)	100	100	100	100	100	100	100	100
Quantité V à réduire (mmol)	0,0245	0,0355	0,0483	0,0546	0,0626	0,0367	0,0157	0,0550
H ₂ consommé (mmol)	0,0242	0,0328	0,0404	0,0439	0,0476	0,0337	0,0147	0,0217
Rap. _{H2V} (mmol/mmol)	0,98	0,92	0,92	0,81	0,76	0,92	0,94	0,39
Espèce monomérique de vanadium (%)	98	92	92	81	76	92	94	39
Largeur (°C)	45,3	46,8	47,4	49,6	55,5	46,8	39,4	51,1
Température de réduction maximale (°C)	547	548	553	550	552	543	550	536

Le rapport molaire entre la quantité d'hydrogène consommée correspondant au premier pic et celle de vanadium du catalyseur ($\text{Rap.}_{\text{H}_2/\text{V}}$) permet d'évaluer le degré d'isolation
5 des espèces vanadium sur la surface des catalyseurs.

Les catalyseurs préparés selon la présente invention (V08-24, V16MC2 et V16NP) ont les valeurs $\text{Rap.}_{\text{H}_2/\text{V}}$ stables et nettement plus élevées que celles des catalyseurs préparés par imprégnation. Le degré d'isolation des espèces vanadium sur
10 les catalyseurs de la présente invention (V08-24, V16MC2 et V16NP) est donc meilleur.

EXEMPLES 12 à 17 : Test Catalytique de l'Oxydation Ménagée du Méthane

15 Le schéma général du montage ayant permis de tester les catalyseurs pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde est présenté sur la Figure 11. Les tests sont effectués à pression atmosphérique à l'aide d'un réacteur en quartz à flux continu de type différentiel.

20 L'alimentation des réactifs gazeux est réglée par des débitmètres massiques de type Brooks. Le problème de l'ajout d'eau aux réactifs a été résolu en synthétisant en ligne la vapeur d'eau à partir d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène par passage sur une colonne remplie d'un catalyseur au platine
25 déposé sur alumine et maintenue à 210°C. L'azote a été choisi comme gaz vecteur.

Les analyses des produits formés au cours de la réaction ainsi que des réactifs se font en ligne sur un chromatographe en phase gazeuse (CHROMPACK CP-3800), équipé de
30 deux colonnes : HayesepT [2m, 1/4 de pouce (6,35 mm)] et Molsieve 5Å [2m, 1/4 de pouce (6,35 mm)] qui servent à séparer respectivement les composants lourds, polarisés (CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , HCHO , H_2O , CH_3OH) et légers (Ne , O_2 , N_2 , CO). On utilise

le néon comme étalon interne afin de déterminer les erreurs dues à la dilution lorsque le méthane est converti en composés plus légers et l'on peut ainsi faire un bilan carbone et un bilan oxygène de la réaction. On a préalablement étalonné les réactifs ainsi qu'un certain nombre de produits de réaction susceptibles de se former dans les conditions expérimentales. Les produits carbonés étalonnés sont: le méthane (CH_4), le formaldéhyde (HCHO), le méthanol (CH_3OH), l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6), CO et CO_2 . Les autres composés étalonnés sont Ne , N_2 , O_2 et H_2O .

Dans le réacteur en quartz vide, le mélange réactionnel restait inactif jusqu'à la température de 640°C , aucun produit réactionnel n'ayant été détecté par analyse chromatographique en ligne. La géométrie du réacteur en quartz est présentée sur la Figure 11a. Le réacteur a globalement la forme d'un tube en U, et est muni d'une ampoule de diamètre intérieur de 9 mm, équipée d'un puits thermométrique, où est placé le catalyseur. Le diamètre interne du tube en quartz est de 5mm en amont du lit catalytique et de 2mm après le lit catalytique pour augmenter le débit dans cette zone. On peut ainsi limiter la dégradation consécutive du formaldéhyde dans phase gazeuse. Le réacteur est relié à un système d'alimentation et à un système d'analyse par des tubes en inox de diamètre interne 1 mm. Le lit catalytique est limité par un fritté poreux.

La composition de la charge des études d'iso conversion est la suivante (% en moles) :

$$\text{Ne}/\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$$
$$10/20/30/30/10.$$

La vapeur d'eau est générée par réaction de l'hydrogène avec de l'oxygène sur un lit de catalyseur Pt/Alumine, maintenu à 210°C . Il est ainsi possible d'avoir

de faibles pressions partielles d'eau à un débit constant. Le débit total de gaz est soit de 110 ml.min⁻¹, soit de 82,5 ml.min⁻¹ pour une masse de catalyseur variant de 50 à 100 mg. La masse volumique des catalyseurs est de 0,101 g.cm⁻³.

- 5 La température de réaction et les résultats sont indiqués dans le Tableau VII ci-après :

Tableau VII : Performances Catalytiques des Catalyseurs

Ex	Catalyseur	% V	Si/V	VVH (h ⁻¹)	GHSV	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité				STY	Teneur en formol dans l'eau
								HCHO	CO	CO ₂	CH ₃ OH		
12	V08 100 mg 110 ml.mn ⁻¹	1,27	62,5	6600	66000	550 560 570 580 590 600	1,2 2,14 3,49 5,23 7,38 9,92	86,5 83 78 71,6 64 55,2	9,4 13,3 19,2 26,2 33,8 41,9	0,9 0,7 0,8 1,0 1,5 2,2	3,2 3,0 2,0 1,3 0,8 0,7	275 471 721 993 1252 1452	1,7 2,8 4,2 5,5 6,7 7,4
13	V12 76 mg 110 ml.mn ⁻¹	1,81	41,2	8684	86842	550 560 570 580 590 600	1,06 2,17 3,69 5,62 7,97 10,72	86,6 82,2 76,4 69,3 61,2 52,3	9,5 14,1 20,9 28,4 36,4 44,6	0,8 0,7 0,8 1,0 1,6 2,5	3,1 3,0 2,0 1,3 0,9 0,6	320 622 984 1359 1702 1956	1,5 2,9 4,3 5,7 6,8 7,5
14	V16 60 mg 110 ml.mn ⁻¹	2,32	30,2	11000	110000	550 560 570 580 590 600	1,13 2,22 3,7 5,55 7,79 10,4	81,4 74,2 65,8 56,7 47,2 87	9,2 15,9 23,3 31,7 40,6 49,5	0,8 0,7 0,8 1,0 1,6 2,5	3,0 2,1 1,7 1,5 0,7 0,6	434 799 1213 1614 1952 2170	1,6 2,8 4,2 5,4 6,2 6,6
15	V20 50 mg 110 ml.mn ⁻¹	2,78	23,4	13200	132000	550 560 570 580 590 600	1,19 2,39 3,87 5,62 7,63 9,91	86,5 80,7 73,8 65,8 56,8 46,8	9,9 16,5 23,7 32,1 40,9 50,2	0,8 0,7 0,8 1,0 1,5 2,4	2,8 2,1 1,7 1,1 0,8 0,6	546 1023 1515 1961 2298 2460	1,7 3,0 4,4 5,4 6,1 6,3
16	V16NP 60 mg 82,5 ml.mn ⁻¹	0,8	99,6	8250	82500	550 560 570 580 590 600	0,36 1,16 2,33 3,86 5,75 8,00	88,5 86,0 82,2 77,1 70,6 62,5	1,5 4,9 11,8 18,5 25,7 34,0	0,0 0,6 0,7 0,9 1,2 1,5	10,2 8,6 5,3 3,5 2,6 1,9	106 332 635 985 1344 1657	0,6 1,7 3,0 4,5 5,9 7,0
17	V16MC2 50 mg 82,5 ml.mn ⁻¹	1,87	42,6	9900	99000	550 560 570 580 590 600	0,44 1,68 3,09 4,68 6,45 8,39	94,3 88,5 82,3 75,5 68,2 60,5	3,7 7,4 14,3 21,4 29,1 36,9	0,0 0,4 0,4 0,6 0,9 1,4	3,1 3,7 3,0 2,5 1,7 1,2	167 592 1013 1406 1750 2017	0,6 2,4 3,9 5,3 6,4 7,0
18	V32 50 mg 110 ml.mn ⁻¹	4,56	15,6	13200	13200	551 573 588 602	1,9 5,3 7,9 12,1	73,7 60,2 49 33,2	23,6 37,1 48,2 61,5	0,6 1,2 2,1 4,9	2,1 1,5 0,7 0,4	743 1692 2053 2130	2,2 4,7 5,4 5,3

EXEMPLES 19 à 23

On a conduit des essais catalytiques avec le catalyseur V16MC2 dans les conditions opératoires suivantes :

- 5 • Débit total de charge : 82,5 ml/min
- Masse totale du catalyseur V16MC2 : 50 mg
- VVH : 9990 h⁻¹
- Température : 600°C

10 Les résultats sont rapportés dans le Tableau VIII :

Tableau VIII

Ex.	Charge (%) en moles				Conversion du CH ₄ (%)	Sélectivité en formaldéhyde (%)	Rendement en formaldéhyde (%)	Teneur en formaldéhyde dans l'eau, calculée (% en poids)
	CH ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂				
19	30	10	0	60	7,03	64,91	4,56	44,5
20	30	10	10	50	9,40	57,04	5,36	16,0
21	30	10	20	40	8,94	59,48	5,32	10,1
22	30	10	30	30	8,53	61,49	5,25	7,3
23	30	10	40	20	8,17	63,00	5,15	5,6

15 EXEMPLES 24 à 27

On a conduit des essais catalytiques sur le catalyseur V12 dans les conditions opératoires suivantes :

- Débit total de charge : 82,5 ml/min.
- 20 • Masse du catalyseur V12 : 60 mg
- VVH : 8250 h⁻¹
- Température : 580°C

Les résultats sont rapportés dans le Tableau IX :

Tableau IX

Ex.	Charge (%) en moles				Conversion du CH ₄ (%)	Sélectivité en formaldéhyde (%)	Rendement en formaldéhyde (%)	Teneur en formaldéhyde dans l'eau, calculée (% en poids)
	CH ₄	O ₂	H ₂ O	N ₂				
24	30	10	0	60	4,97	64,79	3,22	44,4
25	30	10	10	50	7,39	52,17	3,86	12,7
26	30	10	20	40	6,67	53,98	3,60	7,3
27	30	10	30	30	6,30	54,59	3,44	5

5

Les résultats obtenus confirment l'effet de l'eau déjà décrit mais avec le catalyseur V16MC2. En absence d'eau, ou avec peu d'eau dans le gaz réactionnel, on produit une solution dont la concentration est compatible avec une

10 commercialisation directe.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé en une seule étape de fabrication du
5 formaldéhyde par oxydation sélective du méthane en phase gazeuse en présence d'un catalyseur dont l'espèce active est constituée par du vanadium et qui est supporté sur du dioxyde de silicium SiO_2 , caractérisé par le fait que ledit catalyseur est préparé selon un procédé de co-précipitation et qu'au
10 moins 50% du vanadium est présent dans le catalyseur sous la forme d'au moins une espèce monomérique.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'au moins 70% du vanadium est présent dans le catalyseur sous forme monomérique.

15 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on utilise un catalyseur qui a été préparé par :

- mélange d'une solution d'agent tensio-actif, d'une solution de chlorure d'ammonium et d'une solution de
20 métavanadate d'ammonium et ajustement du pH à une valeur de 3,5 à 8, de préférence de 4 à 6 ;
- ajout d'orthosilicate de tétraéthyle à une température de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 50°C, et co-condensation pendant 1 à 72 heures à une température de 10 à 100°C ;
- 25 - élimination de l'agent tensio-actif à partir du précipité obtenu à l'étape précédente ;
- séchage du solide à une température 60 à 150°C pendant 2 à 24 heures ; puis
- calcination à une température de 550 à 700°C pendant 2 à
30 12 heures.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on utilise un catalyseur qui a été préparé par :

- mélange d'une solution d'agent tensio-actif, d'une solution de chlorure d'ammonium et d'une solution de métavanadate d'ammonium qui a été traitée par de l'eau oxygénée, et ajustement du pH à une valeur de 3,5 à 8, de préférence de 4 à 6 ;
 - ajout d'orthosilicate de tétraéthyle à une température de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 50°C, et co-condensation pendant 1 à 72 heures à une température de 10 à 100°C ;
 - ajout d'ammoniaque à la solution de synthèse pour éliminer les éventuelles espèces oligomériques du vanadium et poursuite de la co-condensation pendant 1 à 24 heures à une température de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 50°C ;
 - élimination de l'agent tensio-actif à partir du précipité obtenu à l'étape précédente ;
 - séchage du solide à une température de 60 à 150°C pendant 2 à 24 heures ; puis
 - calcination à une température de 550 à 700°C pendant 2 à 12 heures.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on utilise un catalyseur qui a été préparé par :
- mélange de VOCl_3 avec l'orthosilicate de tétraéthyle partiellement hydrolysé pour obtenir un précurseur mixte ;
 - ajout d'une solution ammoniacale à une solution d'agent tensio-actif, puis incorporation du précurseur mixte à la solution résultante à une température de 10 à 50°C ;
 - élimination de l'agent tensio-actif à partir du précipité obtenu à l'étape précédente ;
 - séchage du solide à une température de 60 à 150°C pendant 2 à 24 heures ; puis
 - calcination à une température de 550 à 770°C pendant 2 à 12 heures.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la teneur en vanadium du catalyseur est de 0,1 à 7% en poids.

5 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le rapport molaire Si/V du catalyseur est de 5 à 850.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le catalyseur présente une surface spécifique de 600 à 1300 m²/g.

10 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une vitesse volumique horaire de 100 à 60 000 h⁻¹.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une vitesse spatiale horaire de gaz de 1000 à 600 000 l.kg_{cata}⁻¹.h⁻¹.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une température de 500 à 650°C, de préférence de 550 à 600°C.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait qu'il est conduit sous une pression de 10⁴ à 10⁶ Pa.

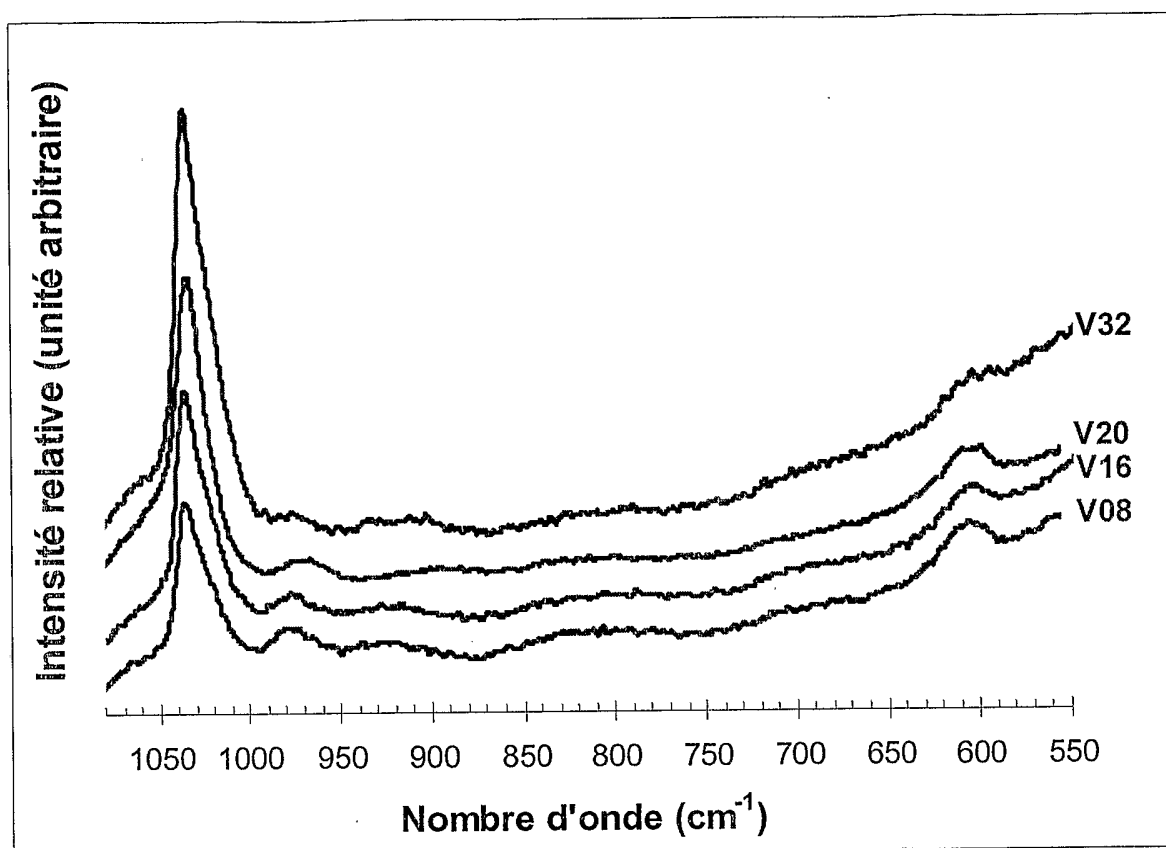
13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'il est conduit avec un rapport molaire CH₄ : O₂ de 1 à 10.

25 14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que l'oxygène est introduit sous forme d'air.

15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que la charge de gaz contient de l'eau en une quantité allant jusqu'à 40% en moles du flux total.

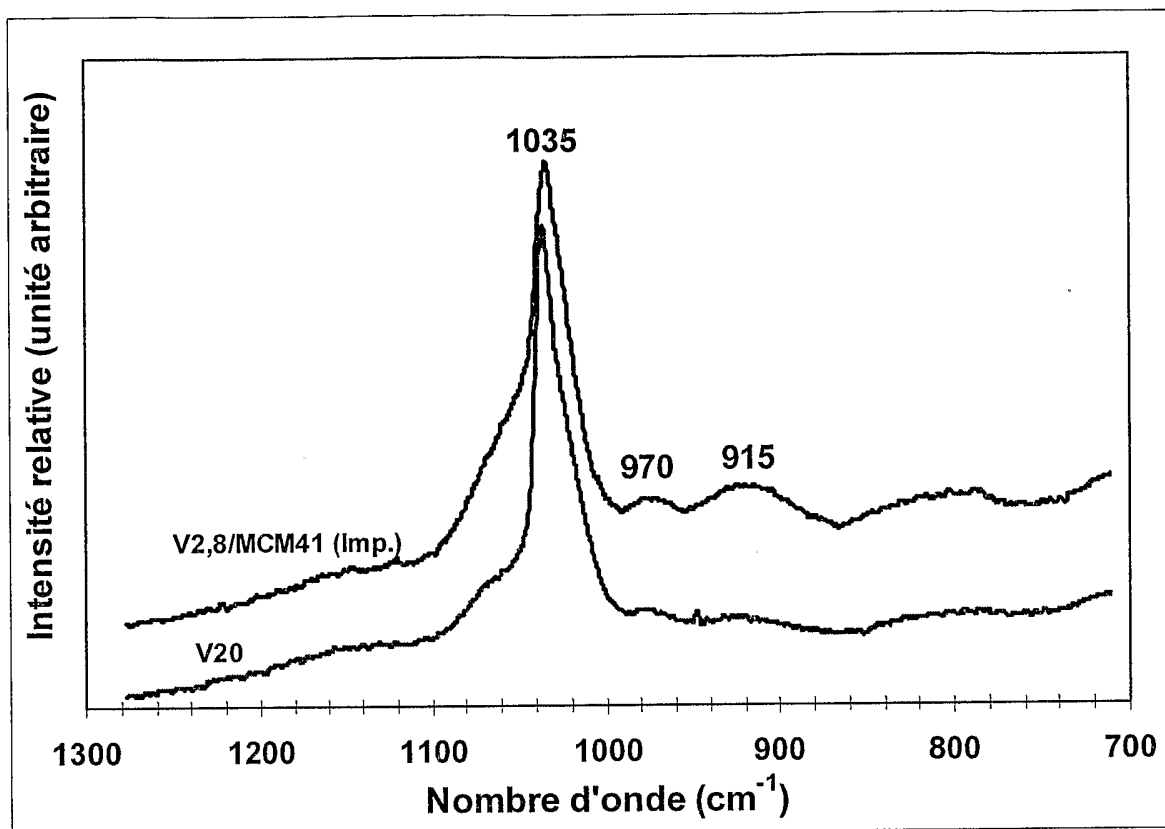
1/12

Figure 1



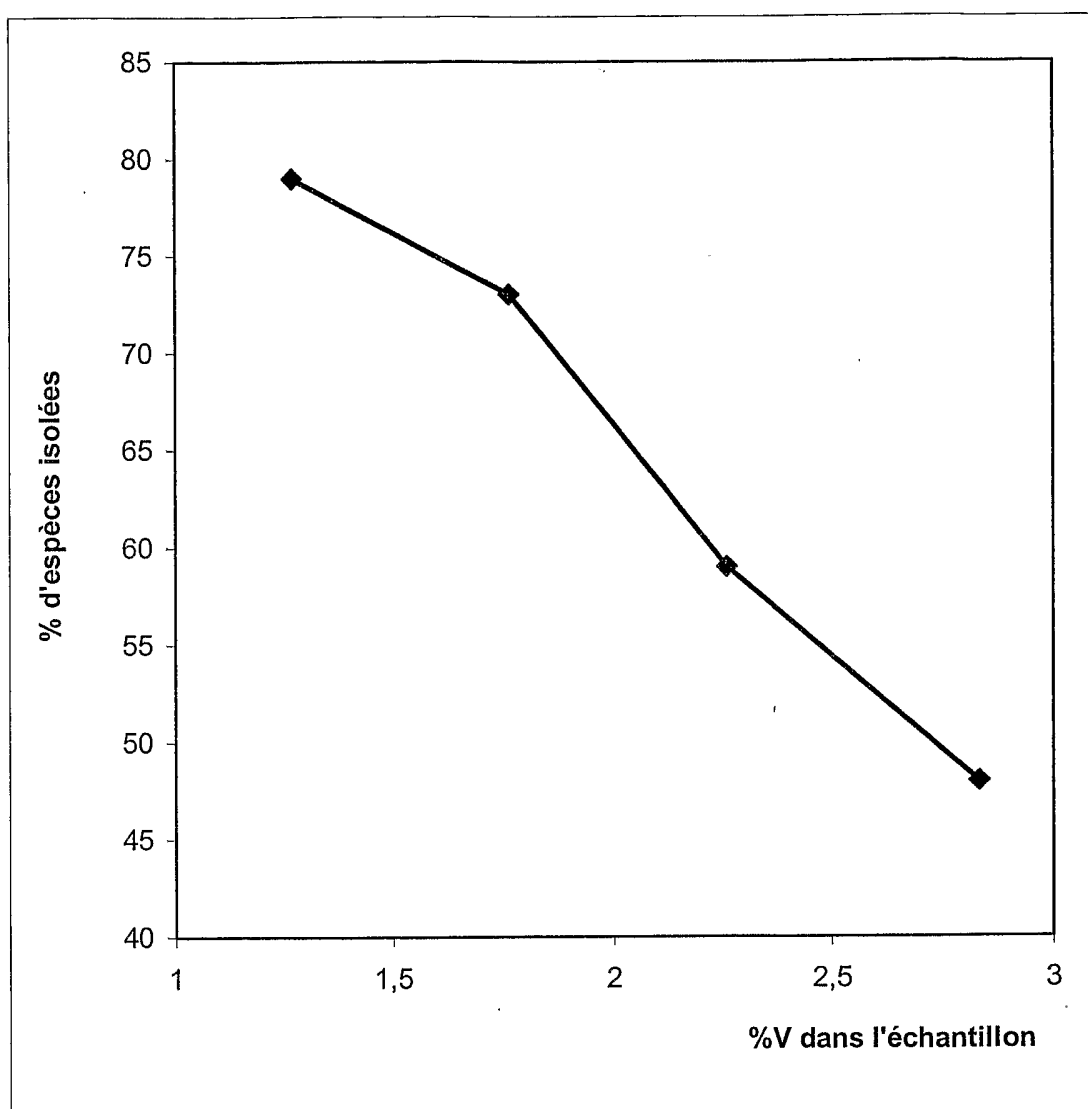
2/12

Figure 2



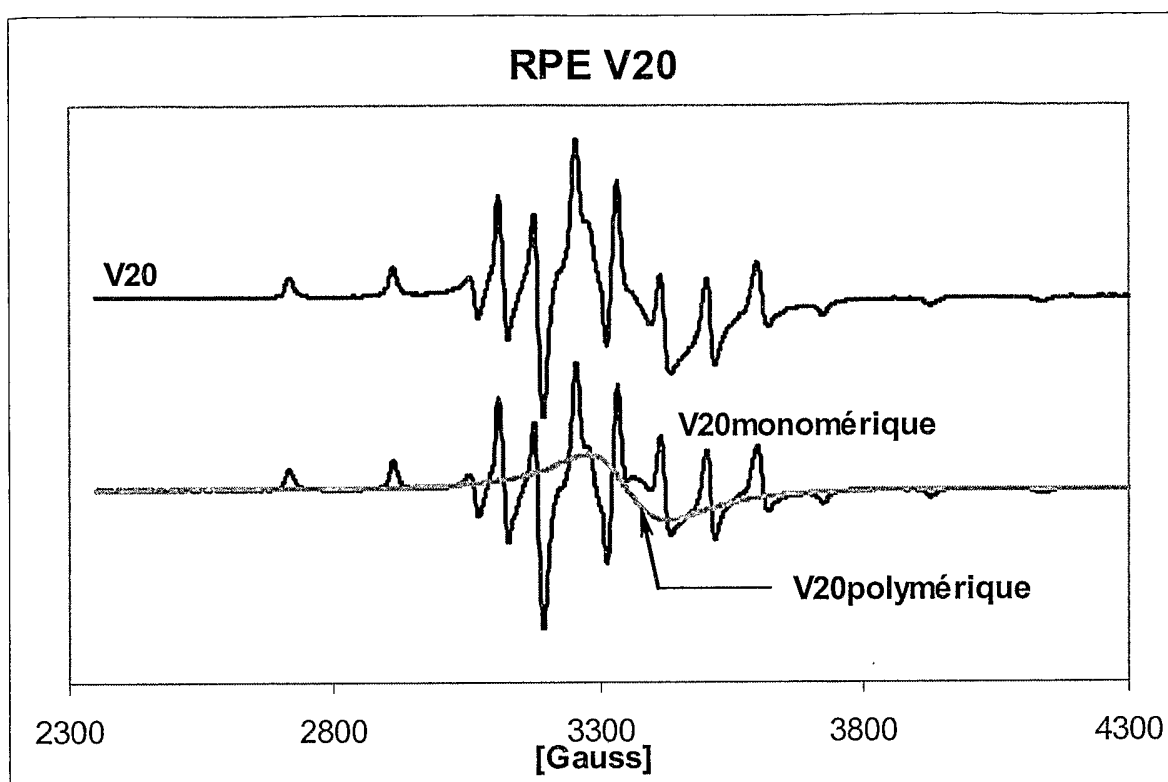
3/12

Figure 3



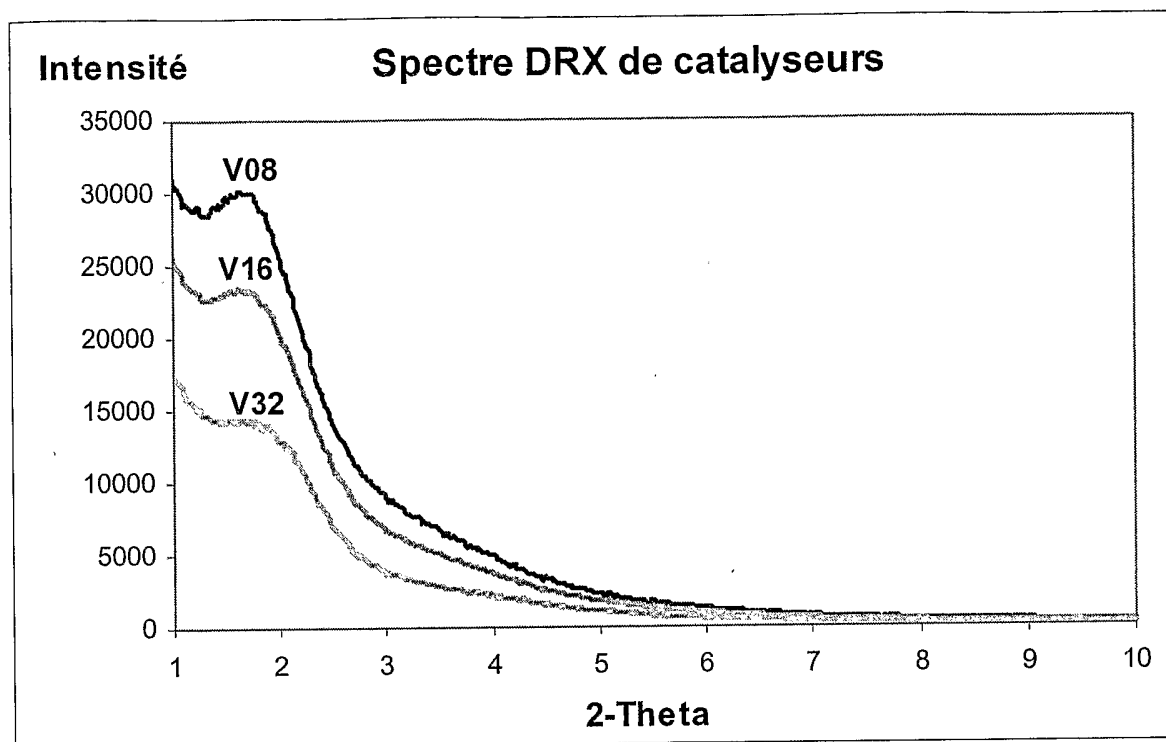
4/12

Figure 4



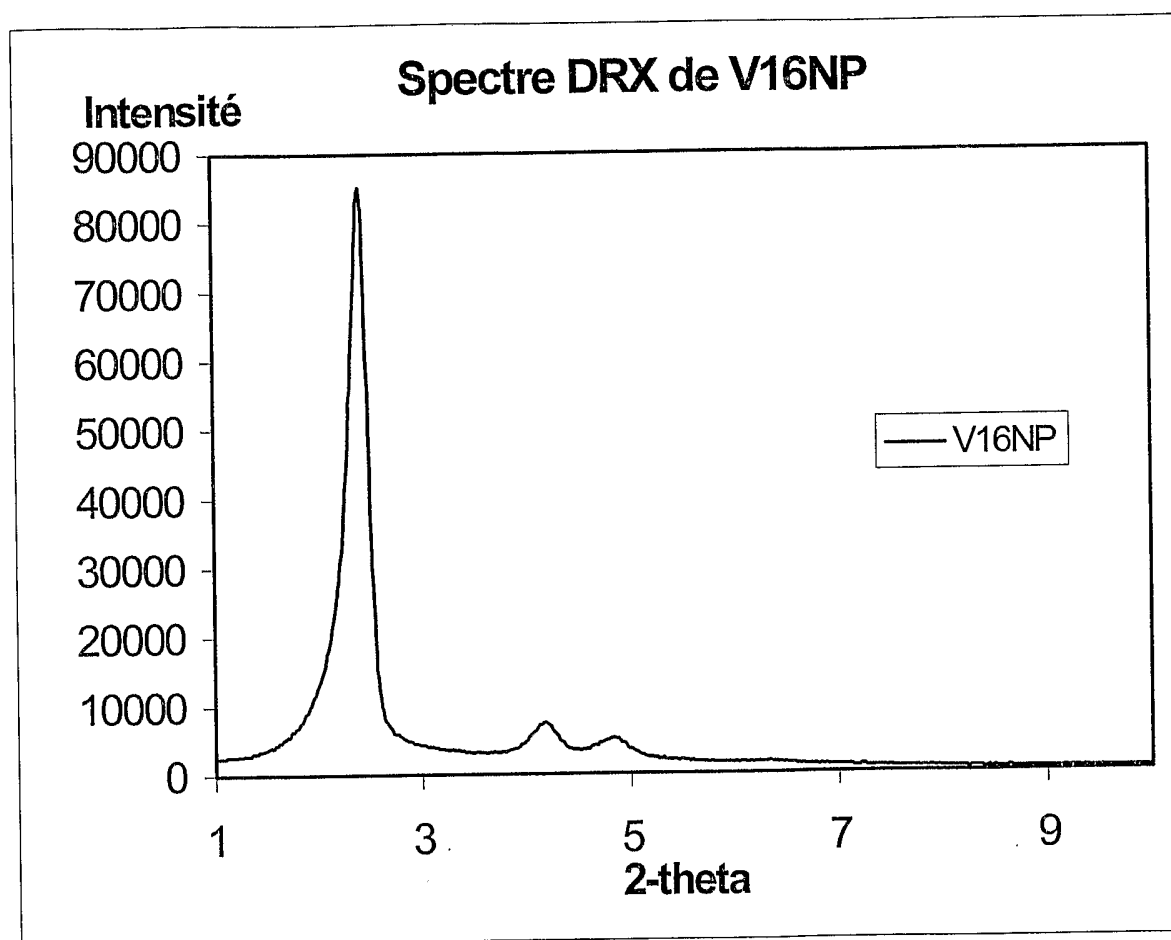
5/12

Figure 5



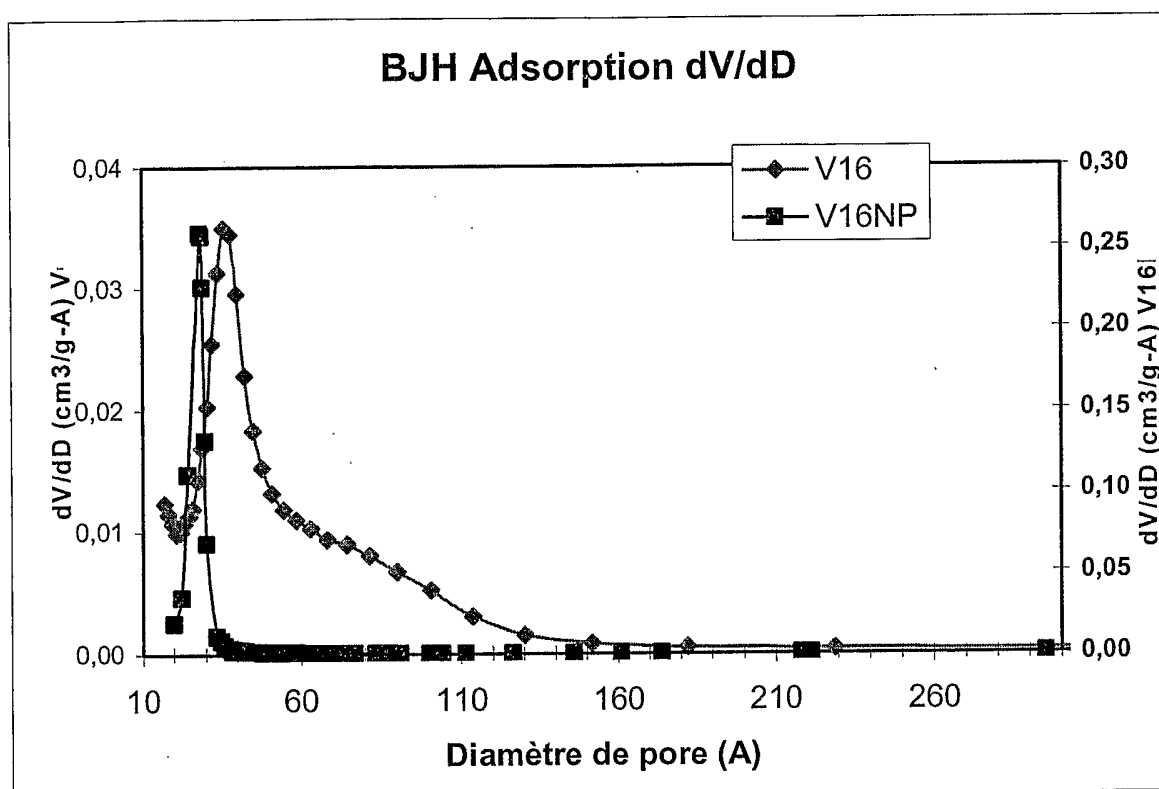
6/12

Figure 6



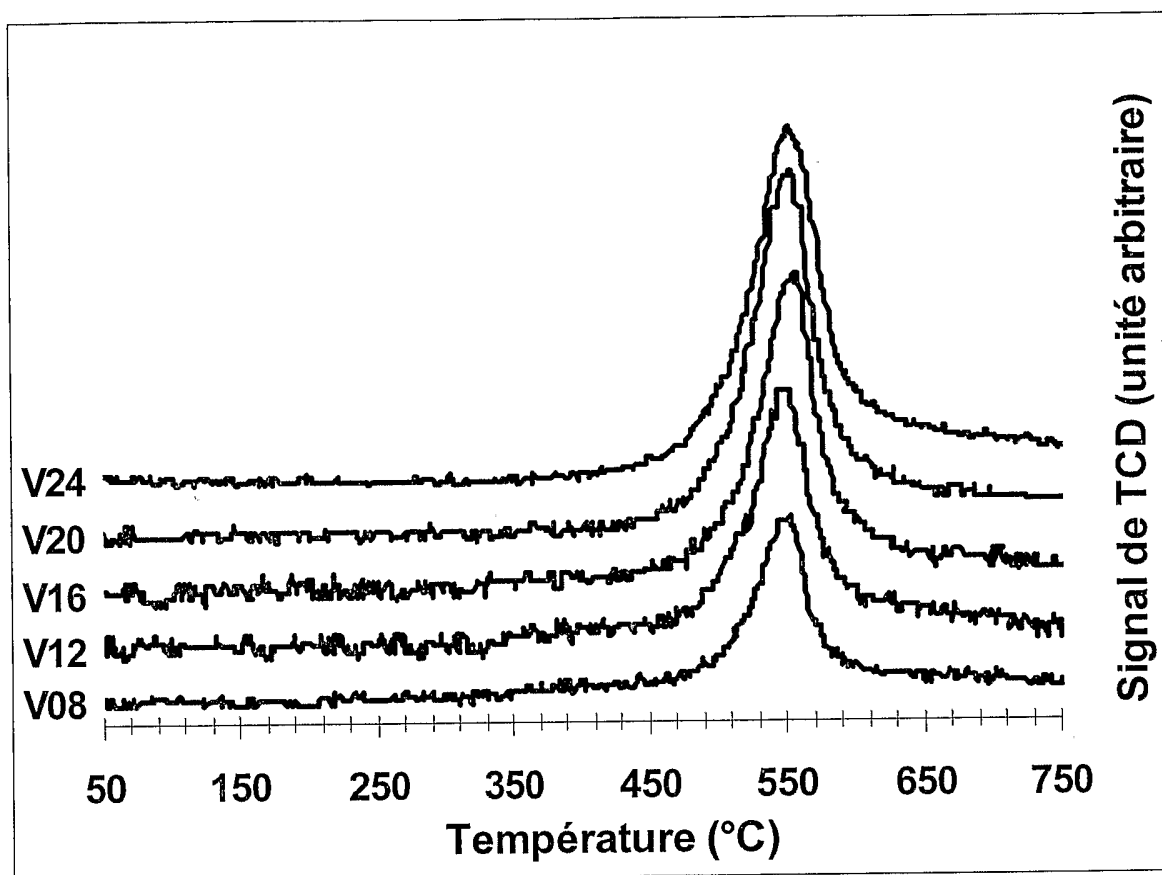
7/12

Figure 7



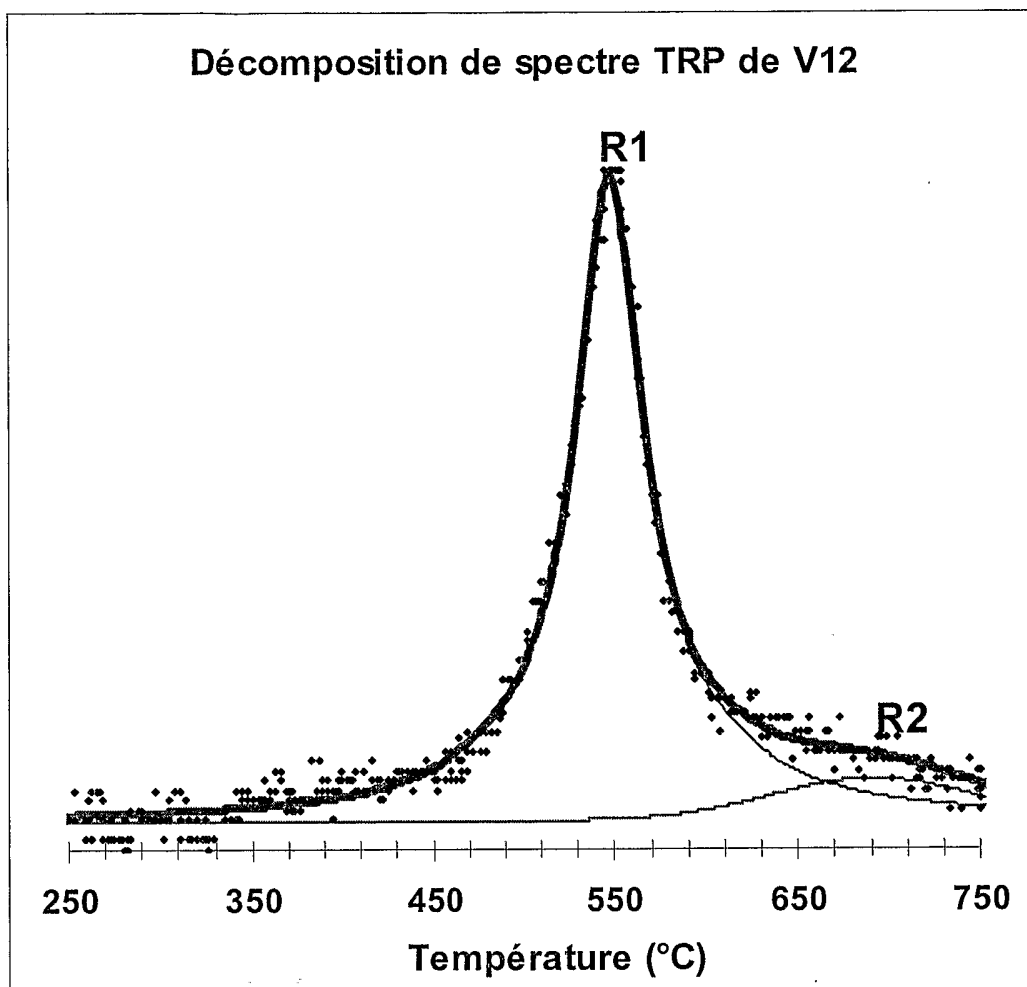
8/12

Figure 8



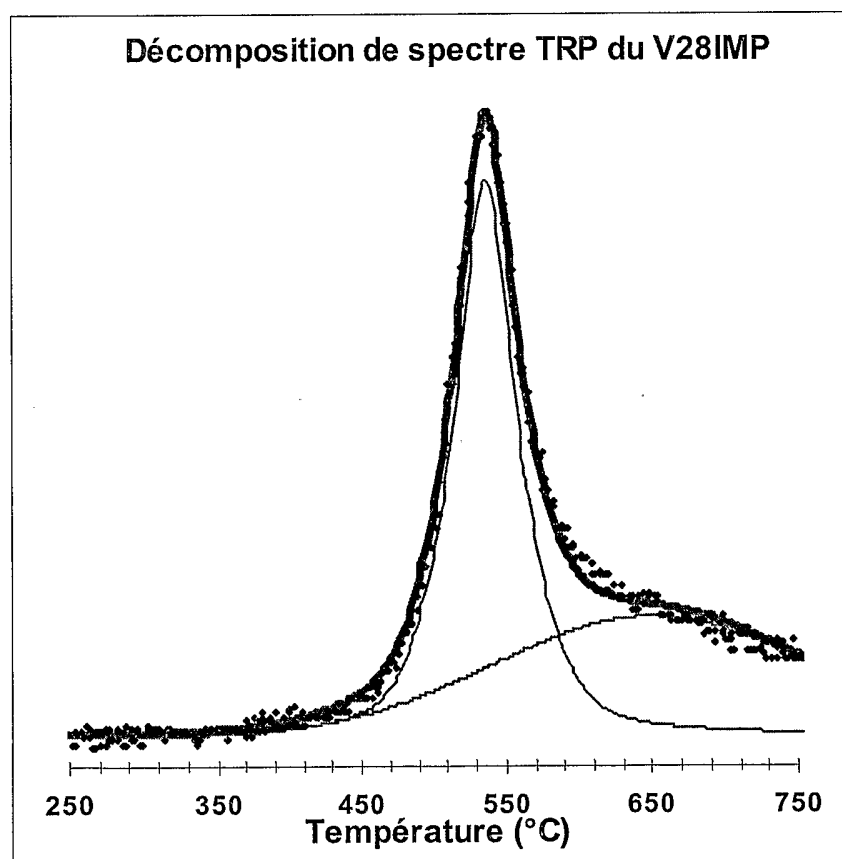
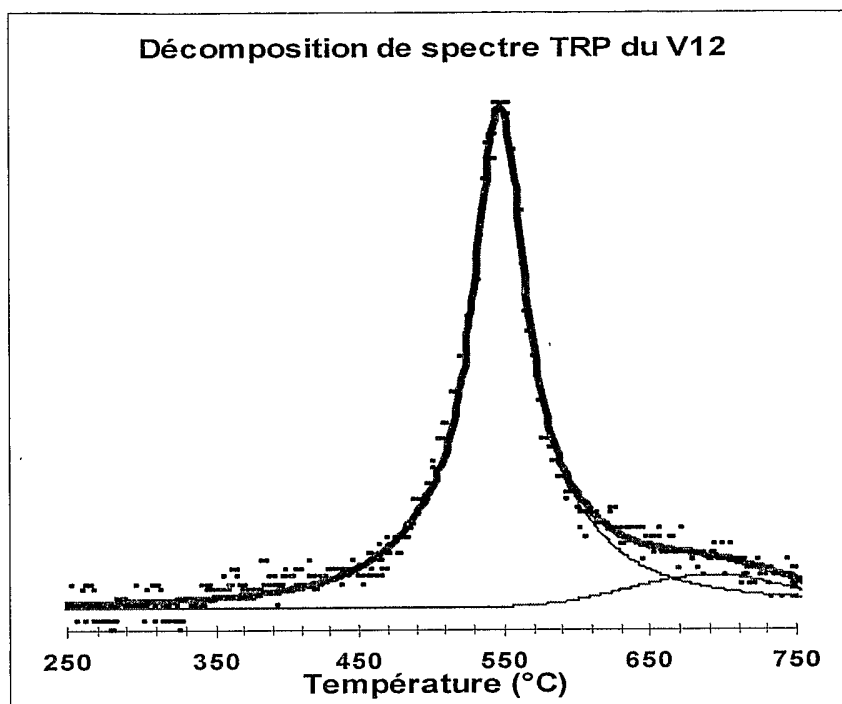
9/12

Figure 9



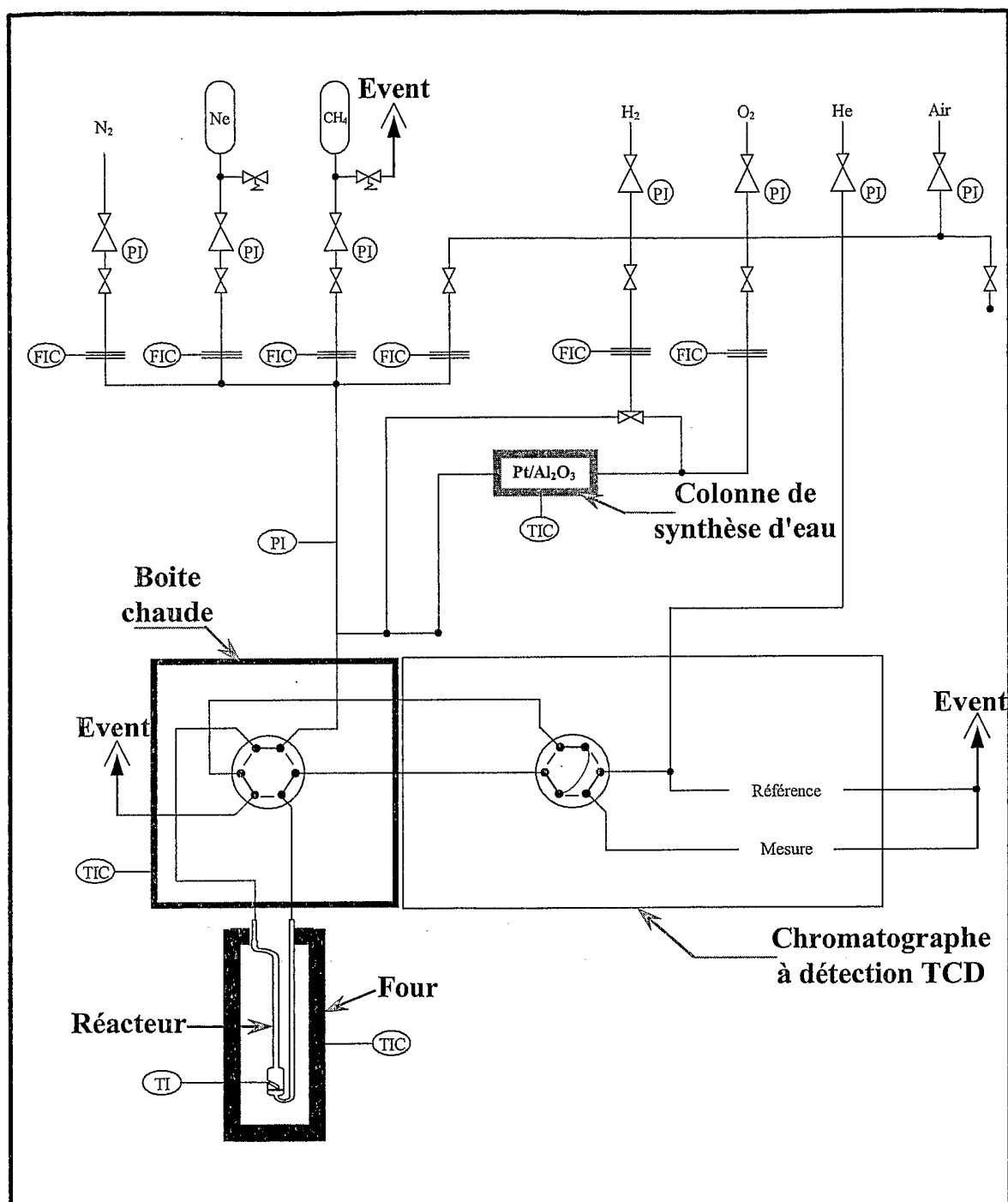
10/12

Figure 10



11/12

Figure 11



PI : Indicateur de pression

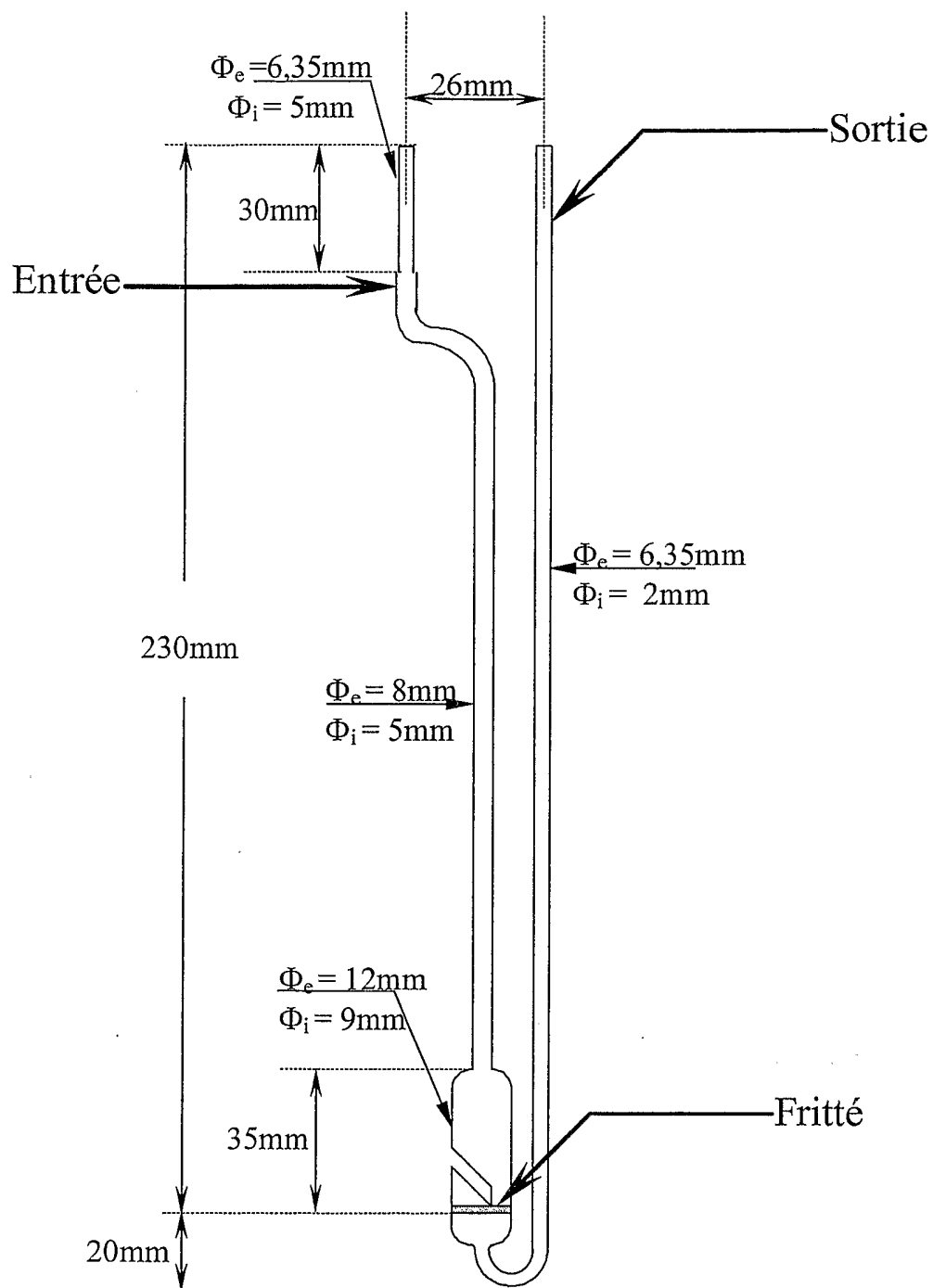
TI : Indicateur de température

FIC : Régulateur et indicateur de débit

TIC : Régulateur et indicateur de température

12/12

Figure 11a



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001483

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C47/04 C07C45/33 B01J23/22

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)

CIB 7 C07C B01J

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ARENA F ET AL: "Working Mechanism of Oxide Catalysts in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. II. Redox Properties and Reactivity of SiO₂, MoO₃/SiO₂, V₂O₅/SiO₂, TiO₂, and V₂O₅/TiO₂ Systems" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 167, no. 1, 1 avril 1997 (1997-04-01), pages 66-76, XP004465586 ISSN: 0021-9517 page 74 ----- -/-	1-15

☒ 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

28 octobre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/11/2004

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Österle, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001483

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	SOKOLOVSKII V ET AL: "Coordination Symmetry and Reduction Features of V Ions in V2O5/SiO2Catalysts: Relevance to the Partial Oxidation of Light Alkanes" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 173, no. 1, 1 janvier 1998 (1998-01-01), pages 238-242, XP004465462 ISSN: 0021-9517 cité dans la demande le document en entier -----	1-15
Y	M.M. KORANNE ET AL: "Partial oxidation of methane over silica- and alumina-supported vanadia catalysts" J. CATAL., vol. 148, 1994, pages 388-391, XP002274043 page 389, colonne 2 - page 391, colonne 2 -----	1-15
Y	A. PARMALIANA ET AL: "A comparative study of the partial oxidation of methane to formaldehyde on bulk and silica supported MoO3 and V2O5 catalysts" CATAL. TODAY, vol. 28, 1996, pages 363-371, XP002274044 page 366, colonne 2 - page 367, colonne 2; tableau 2 -----	1-15
A	US 6 294 701 B1 (AOKI KIYOFUMI ET AL) 25 septembre 2001 (2001-09-25) cité dans la demande revendications; exemples -----	1-15
A	DE 199 10 145 A (INST ANGEWANDTE CHEMIE BERLIN) 31 août 2000 (2000-08-31) cité dans la demande le document en entier -----	1-15
A	BERNDT H ET AL: "Structure and Catalytic Properties of VOx/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 191, no. 2, 25 avril 2000 (2000-04-25), pages 384-400, XP004465477 ISSN: 0021-9517 cité dans la demande le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001483

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6294701	B1	25-09-2001	AU 733990 B2	31-05-2001
			AU 4740899 A	28-09-2000
			EP 1038578 A2	27-09-2000
			HU 9903033 A2	28-12-2000
			JP 3383841 B2	10-03-2003
			JP 2000342964 A	12-12-2000
DE 19910145	A	31-08-2000	DE 19910145 A1	31-08-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C47/04 C07C45/33 B01J23/22

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)
IPC 7 C07C B01J

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ARENA F ET AL: "Working Mechanism of Oxide Catalysts in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. II. Redox Properties and Reactivity of SiO₂, MoO₃/SiO₂, V₂O₅/SiO₂, TiO₂, and V₂O₅/TiO₂ Systems" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 167, no. 1, 1 April 1997 (1997-04-01), pages 66-76, XP004465586 ISSN: 0021-9517 page 74 ----- --/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

28 October 2004

Date of mailing of the international search report

22/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Österle, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001483

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SOKOLOVSKII V ET AL: "Coordination Symmetry and Reduction Features of V Ions in V2O5/SiO2Catalysts: Relevance to the Partial Oxidation of Light Alkanes" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 173, no. 1, 1 January 1998 (1998-01-01), pages 238-242, XP004465462 ISSN: 0021-9517 cited in the application the whole document	1-15
Y	M.M. KORANNE ET AL: "Partial oxidation of methane over silica- and alumina-supported vanadia catalysts" J. CATAL., vol. 148, 1994, pages 388-391, XP002274043 page 389, column 2 - page 391, column 2	1-15
Y	A. PARMALIANA ET AL: "A comparative study of the partial oxidation of methane to formaldehyde on bulk and silica supported MoO3 and V2O5 catalysts" CATAL. TODAY, vol. 28, 1996, pages 363-371, XP002274044 page 366, column 2 - page 367, column 2; table 2	1-15
A	US 6 294 701 B1 (AOKI KIYOFUMI ET AL) 25 September 2001 (2001-09-25) cited in the application claims; examples	1-15
A	DE 199 10 145 A (INST ANGEWANDTE CHEMIE BERLIN) 31 August 2000 (2000-08-31) cited in the application the whole document	1-15
A	BERNDT H ET AL: "Structure and Catalytic Properties of VOx/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 191, no. 2, 25 April 2000 (2000-04-25), pages 384-400, XP004465477 ISSN: 0021-9517 cited in the application the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001483

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6294701	B1	25-09-2001	
		AU 733990 B2	31-05-2001
		AU 4740899 A	28-09-2000
		EP 1038578 A2	27-09-2000
		HU 9903033 A2	28-12-2000
		JP 3383841 B2	10-03-2003
		JP 2000342964 A	12-12-2000
DE 19910145	A	31-08-2000	
		DE 19910145 A1	31-08-2000