

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 900 925**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **06 04131**

⑤① Int Cl⁸ : C 07 C 43/303 (2006.01), C 07 C 41/50

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.05.06.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.11.07 Bulletin 07/46.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

⑦② Inventeur(s) : DUBOIS JEAN LUC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET CHAILLOT.

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION DE PRODUITS D'OXYDATION PARTIELLE D'ALCOOLS INFÉRIEURS PAR
OXYDATION DIRECTE D'UN ALCOOL INFÉRIEUR.

⑤⑦ Procédé de fabrication d'un produit d'oxydation partielle d'un alcool inférieur dans lequel un alcool inférieur est soumis à une oxydation par contact en phase vapeur avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur, au moins un gaz diluant inerte (G) étant ajouté au mélange réactionnel alcool inférieur et oxygène moléculaire ou gaz contenant de l'oxygène moléculaire, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme gaz diluant inerte (G) ou comme l'un des gaz diluants inerts (G), un gaz choisi parmi CO₂, C_nH_{2n+2} avec n = 1 à 5 bornes incluses et le cyclopentane C₅H₁₀.

FR 2 900 925 - A1



PROCEDE DE FABRICATION DE PRODUITS D'OXYDATION PARTIELLE
D'ALCOOLS INFERIEURS PAR OXYDATION DIRECTE D'UN ALCOOL
INFERIEUR

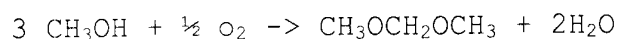
5 La présente invention porte sur un procédé de fabrication d'un produit d'oxydation partielle d'un alcool inférieur par oxydation directe d'un alcool inférieur.

 Un alcool inférieur dans la présente invention désigne un alcool ayant 1 à 4 atomes de carbone, autrement
10 dit le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol. Des exemples spécifiques d'un produit d'oxydation partielle d'un alcool inférieur de la présente invention comprennent un dialcoxyméthane tel que le diméthoxyméthane, également appelé méthylal ou formaldéhyde diméthyl acétal.

15 Dans le procédé de fabrication d'un produit d'oxydation partielle d'un alcool inférieur, l'alcool inférieur est soumis à une oxydation par contact en phase vapeur avec un gaz contenant de l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur d'oxydation de l'alcool inférieur.

20 En particulier, la présente invention porte sur la préparation du méthylal par oxydation directe en un stade à partir du méthanol et d'oxygène d'un gaz contenant de l'oxygène, la stoechiométrie de la réaction étant la suivante :

25



 Le méthylal trouve de nombreuses applications dans divers domaines en raison de ses propriétés
30 exceptionnelles : un pouvoir solvant exceptionnel ; son caractère amphiphile : le méthylal est à la fois hydrophile et lipophile ; une faible viscosité ; une faible tension de

surface ; et une vitesse d'évaporation particulièrement élevée.

Les domaines d'application du méthylal sont notamment les suivants : aérosols pour des applications cosmétiques et techniques ; peintures et vernis avec le méthylal comme solvant ; agents de décollage des peintures ; solvants de nettoyage et de dégraissage ; produits pharmaceutiques avec le méthylal comme support ou comme réactif ; dans la synthèse des résines ; adhésifs à séchage rapide ; extraction d'arômes, produits aromatiques et parfums ; additifs aux carburants diesel ; insecticides ; cellules electro-chimiques, où le méthylal est un réactif dans la production de polyoxyméthylènediméthyléthers utilisés comme combustibles dans les piles à combustible.

Conformément à une pratique bien établie du procédé de fabrication de produits d'oxydation partielle d'alcools inférieurs par oxydation directe d'un alcool inférieur, on introduit dans un réacteur d'oxydation à lit fixe contenant le catalyseur un gaz de départ composé de l'alcool inférieur gazeux à oxyder, de l'oxygène moléculaire ou un gaz contenant de l'oxygène moléculaire, tel que l'air, ainsi qu'un gaz diluant (autre que l'air), et on conduit la réaction à une température de 10 à 400°C sous une pression de 50-1000 kPa.

Recherchant à améliorer les conditions de sécurité, d'utilisation de la chaleur ainsi que les conditions de procédé, la Société déposante a découvert que l'utilisation d'au moins un gaz diluant choisi parmi CO₂, les alcanes C_nH_{2n+2} avec n = 1 à 5 bornes incluses et le cyclopentane permettrait d'atteindre ces objectifs :

Du point de vue thermique, CO₂, le méthane et les autres alcanes précités contribuent à augmenter la chaleur

spécifique du gaz de réaction et permet ainsi d'éliminer plus de calories du réacteur. Cet effet - qui est équivalent pour CO₂ et le méthane et plus important pour les autres alcanes, et ce d'autant plus que l'alcane est plus lourd - permet d'augmenter les débits de réactif et de faire plus de produit dans le réacteur sans prendre le risque d'un emballement de la réaction.

Du point de vue de la sécurité, en particulier CO₂ et le méthane parmi les gaz diluants précités contribuent aussi avantageusement à réduire la zone inflammable du mélange alcool inférieur (méthanol)-air-azote-méthane, ce qui contribue à une plus grande flexibilité d'utilisation et permet aussi une meilleure productivité du réacteur.

L'effet ballast thermique d'un alcane précité est lié à la chaleur spécifique (Cp) de cet alcane, chaleur spécifique elle-même fonction de la température. Plus cette chaleur spécifique est élevée, plus le gaz peut transporter de calories à la condition qu'il existe une différence de température entre l'entrée et la sortie du réacteur selon le principe de thermodynamique :

$$\text{Quantité de chaleur} = m \cdot Cp \cdot dT.$$

Du point de vue de la pression hydraulique, le méthane conduit à une perte de charge sur le réacteur plus faible que dans le cas où l'azote est utilisé comme gaz diluant. Ceci permet soit de conserver cette perte de charge plus faible et réduire les consommations d'électricité sur les compresseurs, soit de suralimenter le réacteur et ainsi produire davantage de produit dans une même capacité.

Du point de vue du procédé, on peut indiquer que, CO_2 et les alcanes, tels que le méthane, l'éthane et le propane, lorsqu'ils sont alimentés avec les réactifs, ne réagissent pas ou sensiblement pas sur le catalyseur, car
5 il est trop difficile à activer. Ils se retrouvent donc dans les effluents avec les gaz légers, CO , CO_2 , N_2 et O_2 résiduaire. Il est alors avantageux d'incinérer ces gaz pour produire de la vapeur qui sera utilisée pour les opérations de distillation. Dans cette configuration,
10 l'alcane n'a pas besoin d'être recyclé ce qui réduit les coûts opératoires.

Par ailleurs, on peut souligner qu'il n'est pas nécessaire de substituer tout l'azote par de l'alcane. En effet dans le cas où la substitution n'est que partielle,
15 il est avantageux de conserver l'air comme oxydant pour des raisons de coût. Dans le cas où la substitution de l'azote est plus importante, il est alors préféré de remplacer une partie de l'air par un mélange oxygène-alcane. Etant donné le coût de l'oxygène et de l'alcane, il est alors
20 nécessaire de recycler ces gaz non convertis si l'on veut maintenir un procédé économiquement viable.

La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un produit d'oxydation partielle d'un alcool inférieur dans lequel un alcool inférieur est
25 soumis à une oxydation par contact en phase vapeur avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur, au moins un gaz diluant inerte (G) étant ajouté au mélange réactionnel alcool inférieur et oxygène moléculaire ou gaz contenant de l'oxygène
30 moléculaire, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme gaz diluant inerte (G) ou comme l'un des gaz diluants inertes (G), un gaz choisi parmi CO_2 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ avec $n = 1$ à 5 bornes incluses et le cyclopentane C_5H_{10} , le gaz diluant inerte (G) ne pouvant être CO_2 seul dans le cas où le

catalyseur a la composition suivante : $Mo_{12} V_a X^1_b X^2_c X^3_d X^4_e O_x$ (où Mo = molybdène ; V = vanadium ; O = oxygène ; X^1 = au moins un élément choisi parmi le tungstène, le titane, le tantale et le niobium ; X^2 = au moins un élément choisi
 5 parmi le cuivre, l'antimoine, le tellure et le bismuth ; X^3 = au moins un élément choisi parmi les métaux alcalino-terreux ; X^4 est au moins un élément choisi parmi les métaux alcalins ; et $0 < a \leq 10$; $0 < b \leq 4$; $0 < c \leq 5$; $0 \leq d \leq 2$; $0 \leq e \leq 2$; et x est une valeur numérique déterminée par le
 10 degré d'oxydation des autres éléments.

Cette exclusion du CO_2 seul est basée sur la demande internationale PCT/IB2005/050398.

Le gaz contenant de l'oxygène moléculaire peut être de l'air, ou de l'air enrichi en oxygène, ou un
 15 mélange air/oxygène.

On peut utiliser avantageusement comme gaz diluant (G) le méthane, l'éthane ou le propane, notamment le méthane, et en particulier le méthane comme seul gaz diluant ajouté. On peut aussi utiliser le ou les gaz
 20 diluants inertes (G) conjointement avec au moins un autre gaz diluant inerte (G') choisi notamment parmi l'azote, le dioxyde de carbone, un gaz rare, tel que l'hélium et l'argon, et la vapeur d'eau.

Avantageusement, le ou les gaz diluants inertes (G), et le cas échéant le ou les gaz diluants inertes (G'), et le cas échéant l'azote de l'air dans le cas de l'utilisation d'air, d'air enrichi en oxygène ou d'un mélange air-oxygène comme gaz contenant de l'oxygène moléculaire, représentent 40 à 90% en volume du courant
 30 gazeux.

Par ailleurs, on utilise avantageusement le ou les gaz (G) et le cas échéant (G') en quantité suffisante pour rester en dehors des limites d'inflammabilité. Il est en effet préféré de travailler en dehors des limites
 35 d'inflammabilité avec les technologies conventionnelles des réacteurs. Il n'est cependant pas exclu d'utiliser des

technologies spécifiques de réacteurs, tels que les réacteurs microstructurés, qui permettent de travailler dans le domaine d'inflammabilité.

Le rapport molaire de l'oxygène (calculé en tant qu' O_2) à l'alcool inférieur est notamment de 0,5:6 à 3:1, de préférence de 0,5:3 à 2:1.

La concentration de l'alcool inférieur dans le courant gazeux est avantageusement de 1 à 60%, de préférence de 3 à 50%.

Le procédé est conduit en présence d'un catalyseur contenant le rhénium et ses oxydes, des composés, massiques ou supportés, tels qu'oxydes, de rhénium-antimoine, le rhénium/ TiO_2 rutilé, les hétéropolyacides de type Keggin, l'acide phosphomolybdique, l'acide silicomolybdique, les métaux du groupe du platine, le pentoxyde de vanadium, l'oxyde de vanadium supporté sur TiO_2 , l'oxyde de vanadium supporté sur TiO_2 sur lequel est piégé du sulfate de titane, le molybdate de fer, et les oxydes complexes à base de molybdène et de vanadium, en particulier ceux représentés par la formule : $Mo_{12} V_a X^1_b X^2_c X^3_d X^4_e O_x$ (X^1 étant au moins l'un parmi le tungstène, le titane, le tantale et le niobium, X^2 étant au moins l'un parmi le cuivre, le fer, l'antimoine, le tellure et le bismuth ; X^3 étant au moins l'un parmi les métaux alcalino-terreux ; et X^4 étant au moins l'un parmi les métaux alcalins ; $0 < a \leq 10$; $0 < b \leq 4$; $0 < c \leq 5$; $0 \leq d \leq 2$; $0 \leq e \leq 2$; et x étant une valeur numérique déterminée par le degré d'oxydation des autres éléments).

De façon préférée, on introduit un mélange gazeux de départ composé d'un gaz contenant de l'oxygène, du ou des gaz diluants inertes (G) et le cas échéant (G') et de l'alcool inférieur dans un réacteur à lit fixe contenant le catalyseur.

On conduit l'oxydation par contact en phase vapeur à une température notamment de 10 à 400°C, de

préférence de 100 à 300°C, et de façon davantage préférée, de 200 à 300°C.

On conduit l'oxydation par contact en phase vapeur à une pression notamment de 50-1000 kPa, de
5 préférence de 100-500 kPa.

La vitesse spatiale est notamment de 2000-100 000 h⁻¹, de préférence de 11 000 - 44 000 h⁻¹, sur la base de la matière active seulement.

De façon particulièrement préférée, l'alcool
10 inférieur est le méthanol et le produit d'oxydation partielle de l'alcool inférieur est le méthylal.

On peut alors avantageusement conduire l'oxydation du méthanol dans un réacteur d'oxydation à lit fixe contenant le catalyseur pour obtenir un effluent que
15 l'on adresse à une étape de séparation afin d'obtenir, d'une part, un effluent de gaz légers comprenant le ou les gaz diluants, CO, CO₂, l'azote de l'air (N₂) lorsque celui-ci a été utilisé comme gaz contenant l'oxygène moléculaire, et l'O₂ résiduaire, ledit effluent de méthylal+H₂O étant
20 adressé à une étape de distillation pour obtenir le méthylal recherché en tête et l'eau en pied, au moins une partie dudit effluent de gaz légers pouvant être utilisée dans la chaudière.

Dans le cas où l'on utilise le méthane, on peut
25 incinérer les gaz légers constitués par le méthane, CO, CO₂, le cas échéant N₂, et l'O₂ résiduaire, afin de produire de la vapeur que l'on utilise pour l'opération de distillation.

Dans le cas où le méthane est utilisé
30 conjointement avec de l'azote pour former un mélange de gaz diluants, on peut avantageusement utiliser l'air comme gaz contenant l'oxygène moléculaire, l'azote de l'air et le méthane formant alors le mélange de gaz diluants.

On peut alors obtenir un effluent de gaz légers
35 comprenant CH₄, CO, CO₂, N₂ et l'O₂ résiduaire que l'on

adresse à une étape d'extraction du méthane, lequel est recyclé à l'entrée du réacteur d'oxydation.

Pour le cas où la proportion du méthane dans le mélange de gaz diluants est majoritaire, on peut alors
5 avantageusement remplacer une partie de l'air par un mélange oxygène-alcane (G) ou cyclopentane, tel qu'un mélange oxygène-méthane.

On peut utiliser de l'oxygène moléculaire ou de l'air enrichi en oxygène comme oxydant et du méthane comme
10 seul diluant, on obtient alors un effluent de gaz légers comprenant CH_4 , CO , CO_2 et O_2 résiduaire que l'on peut recycler à l'entrée du réacteur d'oxydation et/ou adresser à une étape de purification pour séparer un effluent de CO et/ou CO_2 et/ou O_2 avant de le recycler à l'entrée du
15 réacteur d'oxydation.

Les dessins annexés sont présentés pour mieux illustrer l'objet de la présente invention.

20 Sur ces dessins :

- Les Figures 1 à 4 représentent chacune un diagramme ternaire d'inflammabilité à 200°C de différents mélanges et sont utilisées chacune pour commenter des
25 points particuliers de ces diagrammes :

- Figure 1 : points **1, 2, 3** et **4** ;
- Figure 2 : points **5, 6, 7** et **8** ;
- Figure 3 : points **8, 9, 10** et **11** ; et
- 30 - Figure 4 : points **8, 12, 13** et **14** ;

- la Figure 5 représente un diagramme ternaire mais sur lequel on a fait figurer différentes zones de travail ;

35 - la Figure 6 représente un schéma général de la réaction connue d'oxydation du méthanol par l'air ;

- la Figure 7 représente un schéma général d'une réaction selon l'invention d'oxydation à l'air du méthanol en présence de méthane comme gaz diluant ; et

5

- la Figure 8 représente un schéma analogue à la Figure 7, à la différence que l'air est remplacé par de l'oxygène moléculaire ou de l'air enrichi en oxygène moléculaire.

10 Les abréviations utilisées sur les Figures 1 à 5 ont les significations suivantes :

	LFL (Air) :	limite inférieure d'inflammabilité dans l'air
15	UFL (Air) :	limite supérieure d'inflammabilité dans l'air
	LFL (O ₂) :	limite inférieure d'inflammabilité dans l'oxygène
	UFL (O ₂) :	limite supérieure d'inflammabilité dans l'oxygène
20	MOC :	Teneur maximale en oxygène

Sur la Figure 1, les points 1 à 4 peuvent être définis comme suit :

25

Point 1 : mélange Air-Méthanol à la limite inférieure d'inflammabilité. Le mélange est pauvre en méthanol et riche en oxygène par rapport à la stoechiométrie de la réaction.

30 Point 2 : mélange Air - Méthanol - Gaz Inertes, lesquels sont souvent des gaz de recyclage issus de la réaction contenant de l'azote, de la vapeur d'eau et/ou du CO₂ (composition typique des gaz

réactionnels dans l'oxydation de CH_3OH en CH_2O sur le molybdate de fer comme catalyseur).

Point 3 : mélange Air-Méthanol. Dans ce cas, le mélange est riche en méthanol et pauvre en oxygène. Ainsi, il n'y a pas assez d'oxygène pour faire seulement la réaction d'oxydation du méthanol en formol. Les conditions de fonctionnement du point 3 correspondent au procédé d'oxydeshydrogénation du méthanol en CH_2O sur catalyseur à l'argent. On coproduit alors de l'hydrogène.

Point 4 : composition O_2 - Méthanol - Gaz Inertes. On obtient généralement cette composition en utilisant de l'air enrichi en oxygène. Une source riche en oxygène est nécessaire pour avoir cette composition. Le mélange est pauvre en méthanol et riche en oxygène. Avec un mélange de ce type, on effectue essentiellement des réactions de combustion.

Le mélange Air - Méthanol ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$) tel que l'on soit à la stoechiométrie pour la synthèse de méthylal par oxydation du méthanol :



est

9,1 % O_2 , 36,4 % N_2 , 54,5 % CH_3OH .

Le point 3 correspond ainsi à la stoechiométrie nécessaire pour la synthèse de méthylal. Dans la pratique, il est cependant préférable d'avoir un excès d'oxygène.

Une autre zone de fonctionnement préférée est celle en dessous de la limite inférieure d'inflammabilité, et permettant l'utilisation de l'air comme oxydant, pour des raisons de coût.

5 On a recherché des solutions pour augmenter les productivités des réacteurs pour la production du méthylal. Pour cela, on a recherché une solution pour déplacer les limites d'inflammabilité du mélange Méthanol - Oxygène- Gaz Inertes.

10 Le méthane et le CO₂ présentent cet effet.

Sur un diagramme d'inflammabilité lorsque l'on veut représenter le mélange Méthanol-Méthane-O₂-N₂, on peut comptabiliser ensemble méthane et méthanol (carburants).

15 Sur la Figure 2, qui est le diagramme d'inflammabilité avec le méthane comme gaz inerte/gaz ballast, la courbe MeOH/CH₄/N₂/O₂ représente les limites d'inflammabilité données dans la littérature pour un mélange MeOH/CH₄/N₂/O₂.

20 On voit dans ce cas, que le domaine d'inflammabilité est réduit. Dans ce cas, le carburant est un mélange 50/50 de méthanol/méthane. Le méthane est plus difficile à enflammer que le méthanol.

25 Point 5 : 16 % O₂, 40 % inerte (N₂), 22 % CH₃OH, 22 % Méthane : mélange riche en oxygène, nécessite un appoint en oxygène.

Point 6 : 13 % O₂, 60 % inerte (N₂), 13,5 % Méthanol, 13,5 % Méthane : possibilité d'utiliser de l'air en mélange avec du méthane et du méthanol.

30

Point 7 : 4% O₂, 52 % inerte (N₂), 22 % méthanol, 22 % méthane. Ce point de fonctionnement est particulier. On a besoin d'un recyclage de gaz

et/ou d'un appoint en inerte : il y a juste assez d'oxygène disponible pour faire la réaction méthanol-méthylal.

5 Point 8 : La Figure 2 montre que, grâce au méthane comme gaz inerte, il est donc possible d'avoir des rapports O_2 /Méthanol plus élevés, conduisant à des conversions plus fortes et à une meilleure stabilité du catalyseur.

10 On distingue différents cas suivant que l'air ou l'oxygène sont les oxydants de choix. Les deux zones sont délimitées par la droite reliant la composition de l'air (O_2 -Inerte) avec le sommet du carburant (méthanol ou méthanol/méthane) :

15 Composition au-dessus de la limite supérieure d'inflammabilité :

On distingue deux zones :

20

- Zone 1, avec l'air comme oxydant, qui est la partie supérieure du diagramme. Si l'on veut une conversion totale du méthanol, il est nécessaire d'avoir une quantité suffisante d'oxygène (O_2 /Méthanol $> 1/6$), à moins que d'autres réactions n'aient lieu. On doit pour la partie supérieure de cette zone, avoir un apport en gaz inertes car l'azote de l'air ne suffit pas. En général cet apport est amené par un recyclage des gaz de la réaction (riches en N_2 , CO_2 et vapeur d'eau) ou par l'ajout de vapeur d'eau à la réaction. Les points 6 et 7 sont dans cette zone.

30

- Zone 2, avec l' O_2 ou de l'air enrichi en oxygène comme oxydant. Les points 5 et 8 sont dans cette zone. Dans

ce cas le mélange réactionnel est très riche en réactif, mais pour la réaction considérée, il existe un large domaine où il peut y avoir assez d'oxygène dans le cas où le rendement serait de 100 %.

5

Composition en-dessous de la limite inférieure d'inflammabilité (droite du diagramme) :

- Zone 3, dans ce cas, le mélange est pauvre en méthanol
10 (carburant) et il est possible d'avoir une conversion totale sans risquer une réduction du catalyseur. Là encore, on peut avoir l'air ou l'oxygène comme oxydant mais on privilégie l'air, car le gaz est déjà très pauvre en méthanol ; on évite ainsi une opération de
15 recyclage/purification coûteuse de l'oxygène. Dans ce domaine, la limite d'inflammabilité est peu modifiée ; par conséquent le mélange est moins riche en méthanol lorsque l'on utilise le méthane en gaz inerte. Il y a moins d'avantages à travailler dans cette zone.

20

L'utilisation de méthane comme gaz inerte permet de s'éloigner de la limite d'inflammabilité et améliore la sécurité du procédé.

Pour illustrer l'impact du méthane sur les
25 possibilités de compositions, deux exemples seront pris :

Premier exemple (Figure 3) :

Le point 9, dans le cas d'un mélange Air-Gaz Inerte-Méthanol, a une composition O₂/Méthanol/Gaz Inertes
30 de : 7,5 %/13,5 %/79 %. Le point 9 étant sur la limite supérieure d'inflammabilité (à la MOC), on ne peut donc pas ajouter d'oxygène sans risques.

Pour maintenir les mêmes teneurs en oxygène et méthanol dans le cas avec du méthane dans le ballast gaz (et méthane = méthanol), il faut se déplacer au point 10. Ce point est maintenant bien au-dessus de la nouvelle
 5 limite d'inflammabilité : on peut donc ajouter plus d'oxygène et se déplacer vers le point 11 (teneur en oxygène voisine de 14 %). Cet ajout permet de travailler à conversion plus élevée, tout en maintenant une bonne sélectivité.

10 Le point 10 est intéressant car on s'est éloigné de la limite d'inflammabilité, tout en maintenant le même rapport O_2 /Méthanol que pour le point 9.

Le point 11 est d'autant plus intéressant qu'il correspond à un mélange Air/Méthane/Méthanol.

15

Deuxième exemple (Figure 4) :

Le point 12, dans le cas d'un mélange Air-Gaz Inertes-Méthanol, a une composition O_2 /Méthanol/Gaz Inertes
 20 de : 10 %/20 %/70 %. Le point 12 étant sur la limite supérieure d'inflammabilité, on ne peut donc pas ajouter d'oxygène sans risques.

Pour maintenir les mêmes teneurs en oxygène et méthanol dans le cas avec du méthane dans le ballast gaz
 25 (et méthane=méthanol), il faut se déplacer au point 13. Ce point étant maintenant bien au-dessus de la nouvelle limite d'inflammabilité, on peut donc ajouter plus d'oxygène et se déplacer vers le point 14 (teneur en oxygène voisine de 16 %). Cet ajout permet de travailler à conversion plus
 30 élevée, tout en maintenant une bonne sélectivité.

Sur la Figure 5 sont représentées les zones 1 (1d, 1g et 1'), 2 (2d, 2g, 2') et 3 indiquées ci-dessus :

- dans les zones 1 et 1', la réaction peut être effectuée avec l'air comme oxydant ;
- dans les zones 2 et 2', la réaction doit être effectuée avec un ajout d'oxygène moléculaire. Les deux parties
5 sont délimitées par la droite reliant la composition de l'air et le sommet du méthanol ;
- la zone 3 est la zone délimitée par la limite inférieure d'inflammabilité.

Les zones 1d, 1g et 2g sont délimitées par la
10 teneur maximale en oxygène (MOC). En dessous de cette teneur en oxygène, on a la garantie d'être en dehors des limites d'inflammabilité. On préfère donc travailler dans cette zone pour des raisons de sécurité.

Les zones 1', 1d et 1g, et 2g, 2d et 2', sont
15 délimitées par la droite de stoechiométrie de la réaction méthanol $\rightarrow$ méthylal ($6\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$). A droite de cette droite, il y a assez d'oxygène pour avoir une conversion totale du méthanol à 100 % de sélectivité. A gauche, il n'y a pas assez d'oxygène. On préfère donc travailler dans les zones
20 1d, 1' et 2'.

Dans la zone 3, la concentration en méthanol est faible. D'autre part, le bénéfice du passage à un ballast contenant du méthane est plus faible que dans les zones au dessus de la limite supérieure d'inflammabilité.

25 L'utilisation de méthane dans le ballast gaz permet de déplacer vers la gauche si l'on regarde la Figure, la droite représentant la composition de la stoechiométrie de la réaction, ce qui revient à s'éloigner des limites d'inflammabilité et rend le procédé
30 intrinsèquement plus sûr. Grâce au méthane, on retrouve un degré de liberté, qui peut être utilisé pour améliorer les performances du procédé des différentes façons déjà indiquées.

Une dernière zone (non représentée) correspond au domaine ayant une teneur en gaz inertes plus basse que celle correspondant au sommet de la zone inflammable. On préfère travailler dans cette zone car la teneur en méthanol est plus élevée, ce qui permet d'augmenter la productivité du réacteur. Lorsque les teneurs en gaz inertes sont élevées, les productivités sont automatiquement plus faibles. Néanmoins dans de nombreux cas, on travaille avec des teneurs élevées en gaz inertes, car cela rend le procédé plus sûr.

Dans le cas du ballast gaz contenant du méthane, par ordre de préférence, on travaillera dans les zones : 1 d, 1', 2', 3, 1g, 2d, 2g

Sur la Figure 6 qui illustre schématiquement le procédé connu d'oxydation du méthanol, les chiffres de référence 1, 2 et 3 désignent les étapes respectivement de réaction, de séparation et de distillation.

Dans la réaction d'oxydation 1, on introduit un mélange air+méthanol, lequel une fois l'oxydation effectuée est séparé d'une part en un courant de CO, CO₂, N₂ et O₂, et d'autre part en un courant de H₂O+méthylal+méthanol+formol.

Le courant de CO+CO₂+N₂+O₂ est partiellement recyclé à la réaction de façon à avoir à l'entrée du réacteur une composition se situant en dehors des limites d'inflammabilité. La partie non recyclée est purgée.

Le courant de H₂O+méthylal est adressé à une étape de distillation permettant de séparer le méthylal recherché en tête et l'eau en pied.

Sur la Figure 7 est illustré schématiquement le procédé selon l'invention d'oxydation à l'air du méthanol en présence du gaz diluant méthane, les chiffres de référence 1, 2, 3 et 4 désignant les étapes respectivement

de réaction, de distillation, de séparation et d'extraction du méthane.

Dans le réacteur d'oxydation 1, on introduit un mélange méthane+air+méthanol, lequel une fois l'oxydation effectuée est séparé, d'une part, en un courant de $\text{CH}_4+\text{CO}+\text{CO}_2+\text{N}_2-\text{O}_2$, et d'autre part, en un courant de $\text{H}_2\text{O}+\text{méthylal}+\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$.

Le courant de $\text{CH}_4+\text{CO}+\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ est adressé à une installation d'extraction du méthane qui permet de séparer :

- le méthane et le cas échéant O_2 ;
- un courant $\text{CO}+\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$; et
- un courant de purge.

Ce courant $\text{CH}_4+\text{CO}+\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ peut aussi au moins en partie être adressé à une chaudière.

Seul le méthane est ici recyclé à la réaction, se substituant aux gaz inertes du procédé conventionnel illustré sur la Figure 6.

Le courant de $\text{H}_2\text{O}+\text{méthylal}$ est adressé à une étape de distillation permettant de séparer le méthylal recherché en tête et l'eau en pied.

Sur la Figure 8 est illustré schématiquement le procédé selon l'invention d'oxydation du méthanol à l'oxygène ou à l'air enrichi, les chiffres de référence 1, 2, 3 et 4' désignent les étapes respectivement de réaction, de séparation, de distillation et de purification de gaz de recyclage.

Dans la réaction d'oxydation on introduit un mélange méthane+ O_2 +méthanol lequel une fois l'oxydation effectuée est séparé en deux, d'une part, en un courant de $\text{CH}_4+\text{CO}+\text{CO}_2+\text{O}_2$, et d'autre part en un courant de $\text{H}_2\text{O}+\text{méthylal}+\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$.

Une partie de courant de $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ peut être recyclée à la réaction et une partie peut être adressée à une installation de purification du gaz de recyclage, permettant de séparer :

- 5 - un courant de CH_4 ;
- un courant de $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$; et
- un courant de purge.

Au moins une partie de ce courant $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ peut, comme précédemment, être adressée à une chaudière.

- 10 Le courant de $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ est recyclé à la réaction.

Le courant de $\text{H}_2\text{O} + \text{méthylal}$ est adressé à une étape de distillation permettant de séparer le méthylal en tête et l'eau en pied.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un produit d'oxydation partielle d'un alcool inférieur dans lequel un alcool inférieur est soumis à une oxydation par contact en phase vapeur avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur, au moins un gaz diluant inerte (G) étant ajouté au mélange réactionnel alcool inférieur et oxygène moléculaire ou gaz contenant de l'oxygène moléculaire, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme gaz diluant inerte (G) ou comme l'un des gaz diluants inertes (G), un gaz choisi parmi CO_2 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ avec $n = 1$ à 5 bornes incluses et le cyclopentane C_5H_{10} , le gaz diluant inerte (G) ne pouvant être CO_2 seul dans le cas où le catalyseur a la composition suivante : $\text{Mo}_{12} \text{V}_a \text{X}^1_b \text{X}^2_c \text{X}^3_d \text{X}^4_e \text{O}_x$ (où Mo = molybdène ; V = vanadium ; O = oxygène ; X^1 = au moins un élément choisi parmi le tungstène, le titane, le tantale et le niobium ; X^2 = au moins un élément choisi parmi le cuivre, l'antimoine, le tellure et le bismuth ; X^3 = au moins un élément choisi parmi les métaux alcalino-terreux ; X^4 est au moins un élément choisi parmi les métaux alcalins ; et $0 < a \leq 10$; $0 < b \leq 4$; $0 < c \leq 5$; $0 \leq d \leq 2$; $0 \leq e \leq 2$; et x est une valeur numérique déterminée par le degré d'oxydation des autres éléments.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le gaz contenant de l'oxygène moléculaire est de l'air, ou de l'air enrichi en oxygène, ou un mélange air/oxygène.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme gaz diluant (G), le méthane, l'éthane ou le propane, notamment le méthane.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on utilise le ou les gaz diluants inertes (G) conjointement avec au moins un autre

gaz inerte diluant ajouté (G') choisi notamment parmi l'azote, les gaz rares, tels que l'hélium et l'argon, et la vapeur d'eau.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le ou les gaz diluants inertes (G), et le cas échéant le ou les gaz diluants inertes (G'), et le cas échéant l'azote de l'air dans le cas de l'utilisation d'air, d'air enrichi en oxygène ou d'un mélange air-oxygène comme gaz contenant de l'oxygène moléculaire, représentent 40 à 90% en volume du courant gazeux.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on utilise le ou les gaz (G) et le cas échéant (G') en quantité suffisante pour rester en dehors des limites d'inflammabilité.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le rapport molaire de l'oxygène (calculé en tant qu'O₂) à l'alcool inférieur est de 0,5:6 à 3:1, de préférence de 0,5:3 à 2:1.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la concentration de l'alcool inférieur dans le courant gazeux est de 1 à 60%, de préférence de 3 à 50%.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il est conduit en présence d'un catalyseur contenant, le rhénium et ses oxydes, des composés, massiques ou supportés, tels qu'oxydes, de rhénium-antimoine, le rhénium/TiO₂ rutil, les hétéropolyacides de type Keggin, l'acide phosphomolybdique, l'acide silicomolybdique, les métaux du groupe du platine, le pentoxyde de vanadium, l'oxyde de vanadium supporté sur TiO₂, l'oxyde de vanadium supporté sur TiO₂ sur lequel est piégé du sulfate de titane, le molybdate de fer, et les oxydes complexes à base de molybdène et de vanadium, en particulier ceux représentés par la formule : Mo₁₂ V_a X¹_b X²_c X³_d X⁴_e O_x (X¹ étant au moins l'un parmi le tungstène, le

titane, le tantale et le niobium, X^2 étant au moins l'un parmi le cuivre, le fer, l'antimoine, le tellure et le bismuth ; X^3 étant au moins l'un parmi les métaux alcalino-terreux ; et X^4 étant au moins l'un parmi les métaux
5 alcalins ; $0 < a \leq 10$; $0 < b \leq 4$; $0 < c \leq 5$; $0 \leq d \leq 2$; $0 \leq e \leq 2$; et x étant une valeur numérique déterminée par le degré d'oxydation des autres éléments).

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on introduit un mélange
10 gazeux de départ composé d'un gaz contenant de l'oxygène, du ou des gaz diluants inertes (G) et le cas échéant (G') et de l'alcool inférieur dans un réacteur à lit fixe contenant le catalyseur.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à
15 10, caractérisé par le fait que l'on conduit l'oxydation par contact en phase vapeur à une température de 10 à 400°C, de préférence de 100 à 300°C, et de façon davantage préférée de 200 à 300°C.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à
20 11, caractérisé par le fait que l'on conduit l'oxydation par contact en phase vapeur à une pression de 50-1000 kPa, de préférence de 100-500 kPa.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à
25 12, caractérisé par le fait que la vitesse spatiale est de 2000-100 000 h⁻¹, de préférence de 11 000 - 44 000 h⁻¹, sur la base de la matière active seulement.

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à
30 13, caractérisé par le fait que l'alcool inférieur est le méthanol et le produit d'oxydation partielle de l'alcool inférieur est le méthylal.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'on conduit l'oxydation du méthanol dans un réacteur d'oxydation à lit fixe contenant la catalyseur pour obtenir un effluent que l'on adresse à
35 une étape de séparation afin obtenir, d'une part, un effluent de gaz légers comprenant le ou les gaz diluants,

CO, CO₂, l'azote de l'air (N₂) lorsque celui-ci a été utilisé comme gaz contenant l'oxygène moléculaire, l'O₂ résiduaire, ledit effluent de méthylal+H₂O étant adressé à une étape de distillation pour obtenir le méthylal
5 recherché en tête et l'eau en pied, au moins une partie dudit effluent de gaz légers pouvant le cas échéant être utilisée en chaudière.

16 - Procédé selon la revendication 2 et l'une des revendications 14 et 15 prises simultanément,
10 caractérisé par le fait que l'on incinère les gaz légers constitués par le méthane, CO, CO₂, le cas échéant N₂, et l'O₂ résiduaire, afin de produire de la vapeur que l'on utilise pour l'opération de distillation.

17 - Procédé selon l'une des revendications 14 et
15 dans lequel le méthane est utilisé conjointement avec de l'azote pour former un mélange de gaz diluants, caractérisé par le fait que l'on utilise l'air comme gaz contenant l'oxygène moléculaire, l'azote de l'air et le méthane formant le mélange de gaz diluants.

20 18 - Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on obtient un effluent de gaz légers comprenant CH₄, CO, CO₂, N₂ et l'O₂ résiduaire que l'on adresse à une étape d'extraction du méthane, lequel est recyclé à l'entrée du réacteur d'oxydation.

25 19 - Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que la proportion du méthane dans le mélange de gaz diluants est majoritaire, une partie de l'air étant remplacée par un mélange oxygène-alcane (G) ou cyclopentane, tel qu'un mélange oxygène-méthane.

30 20 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on utilise de l'oxygène moléculaire ou de l'air enrichi en oxygène comme oxydant et du méthane comme seul diluant, que l'on obtient un effluent de gaz légers comprenant CH₄, CO, CO₂ et O₂ résiduaire que
35 l'on recycle à l'entrée du réacteur d'oxydation et/ou que l'on adresse à une étape de purification pour séparer un

effluent de CO , CO_2 et O_2 avant de le recycler à l'entrée du réacteur d'oxydation.

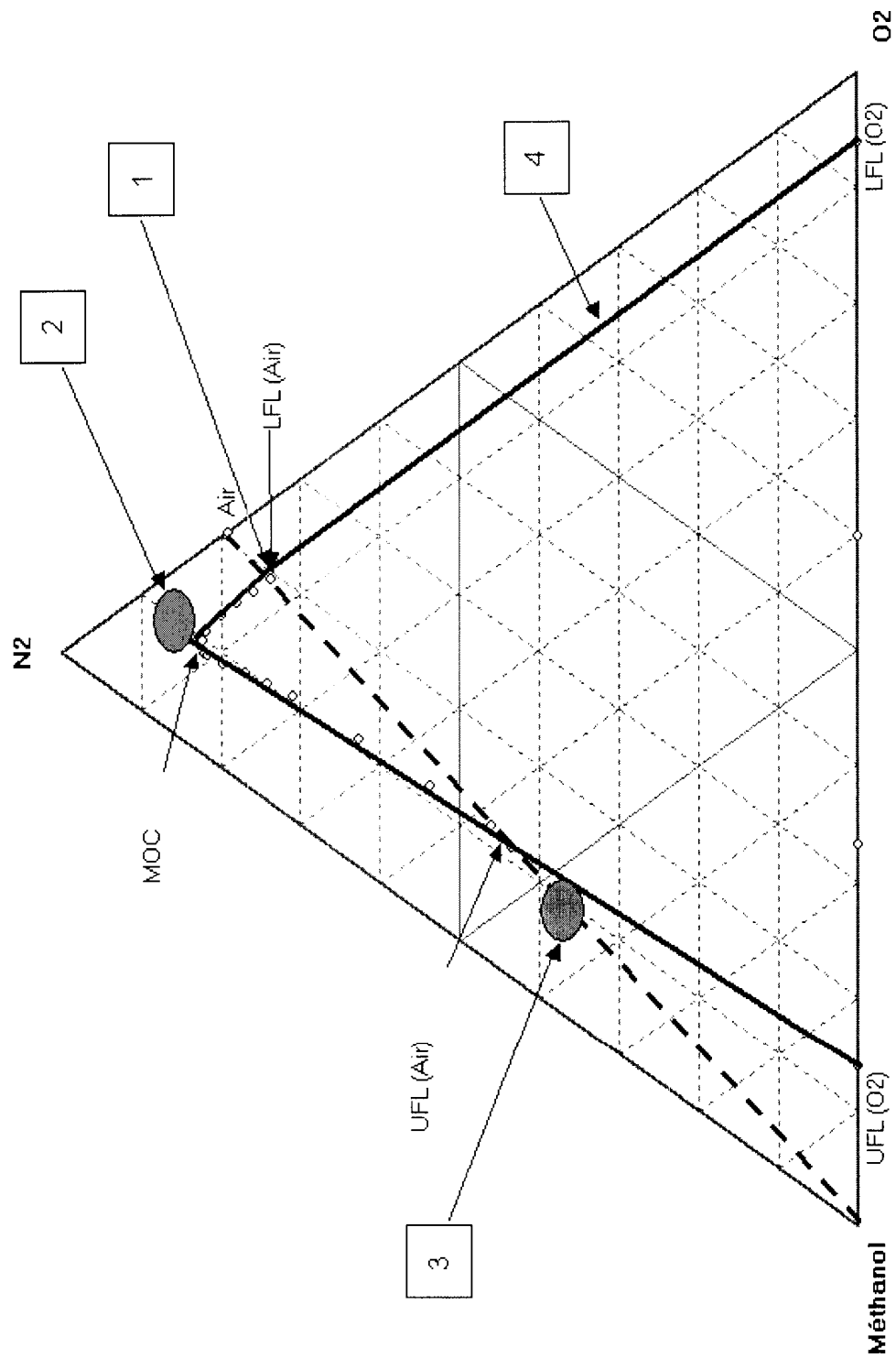


Figure1

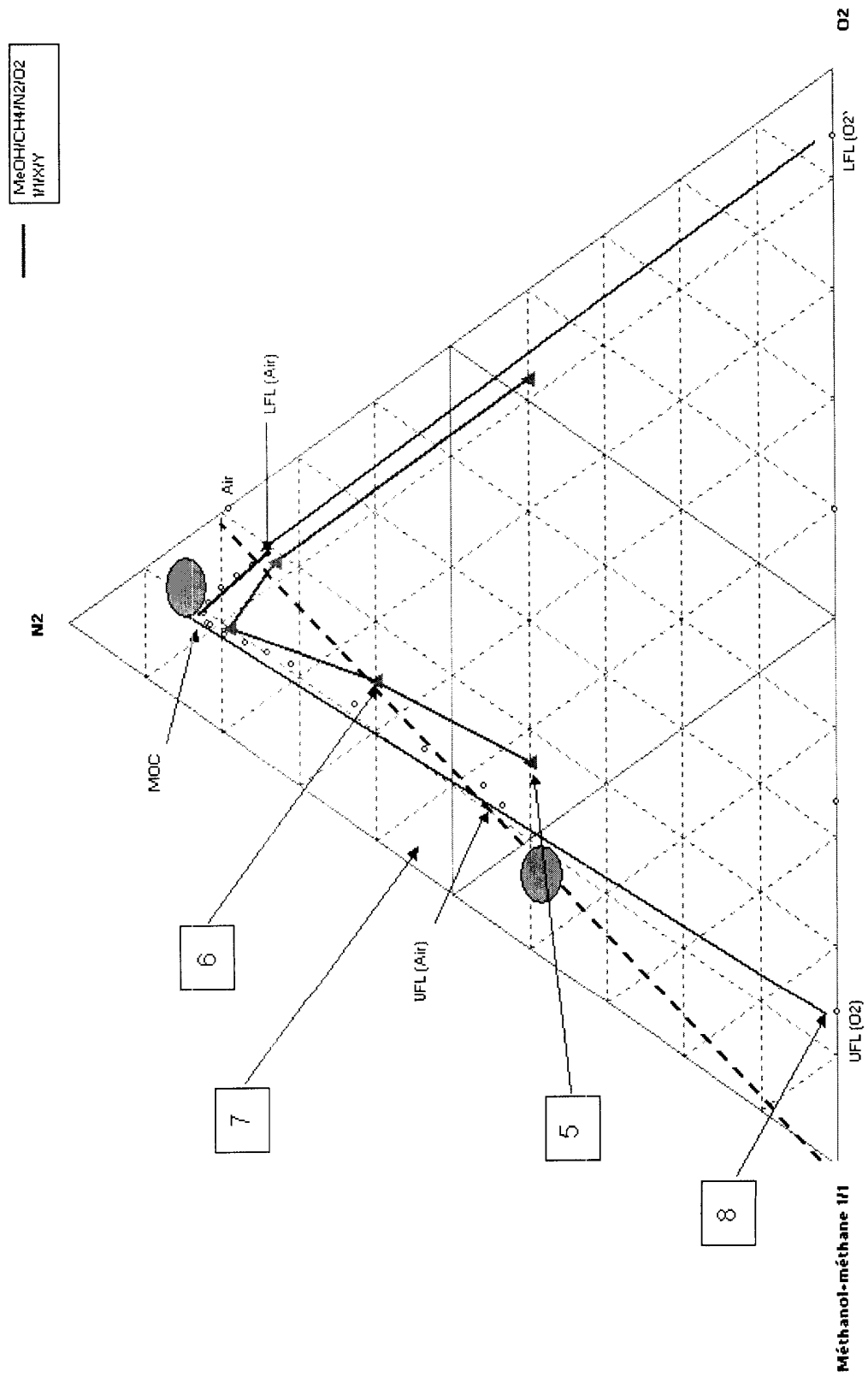


Figure 2

3/8

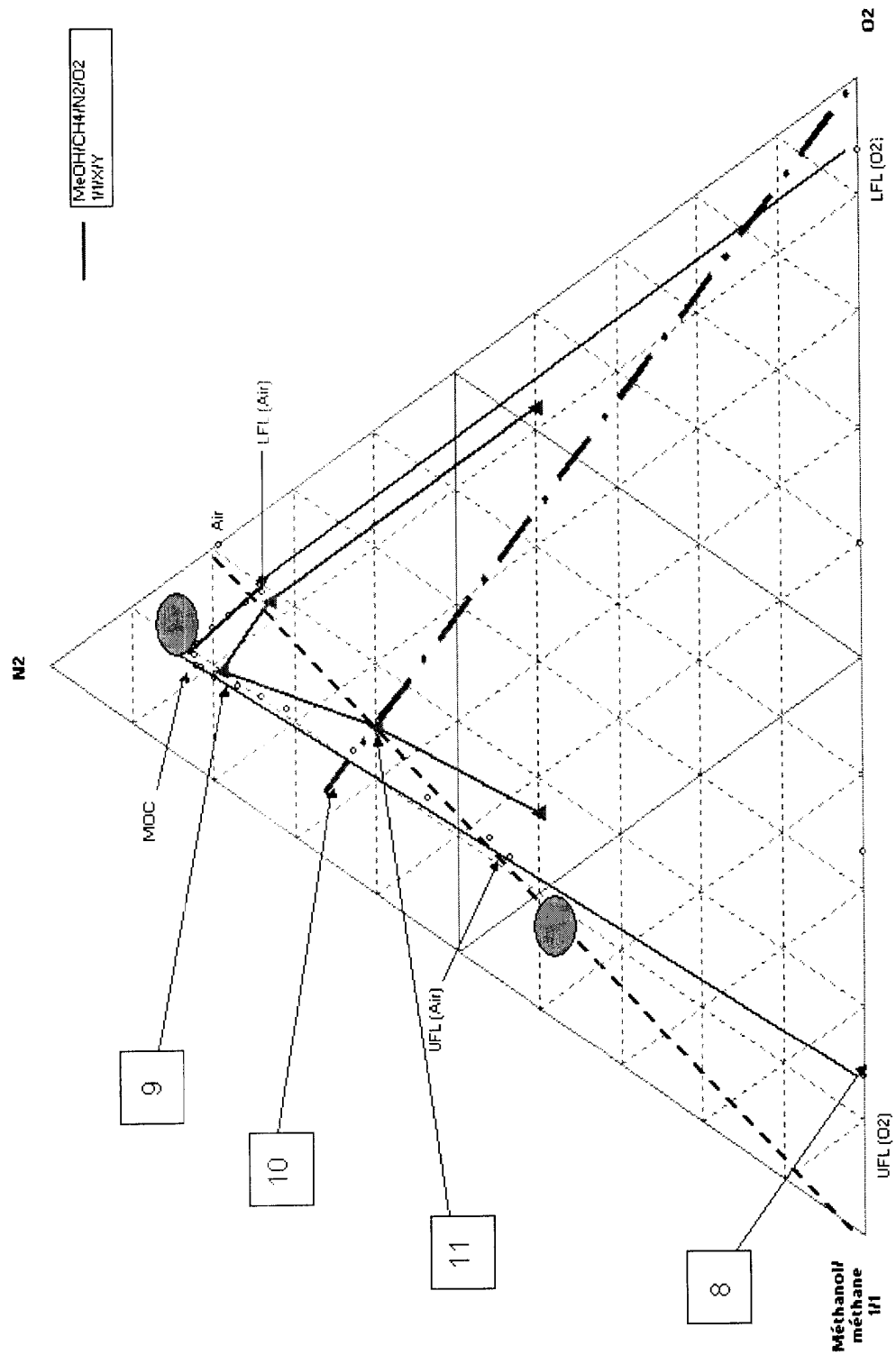


Figure 3

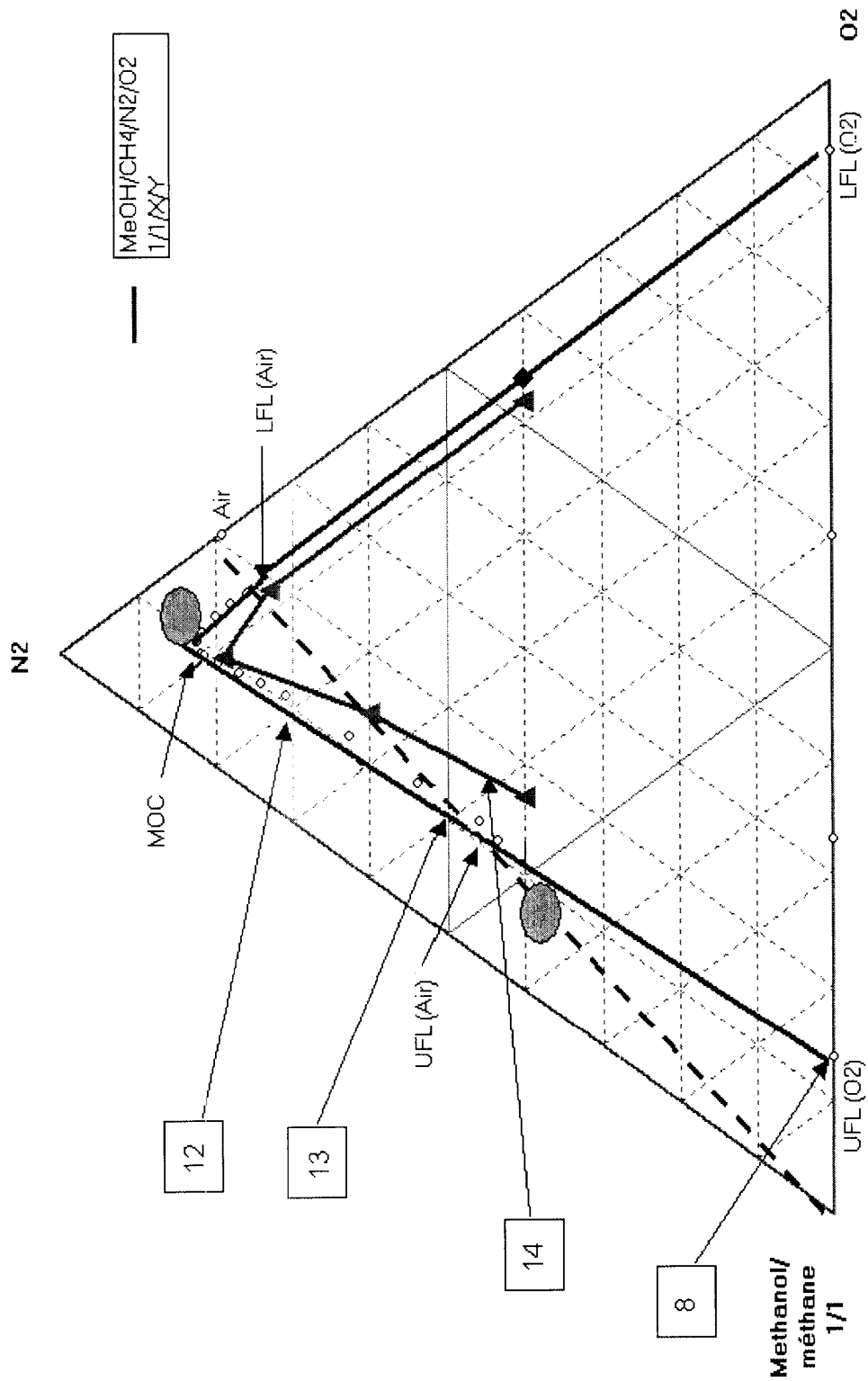


Figure 4

5/8

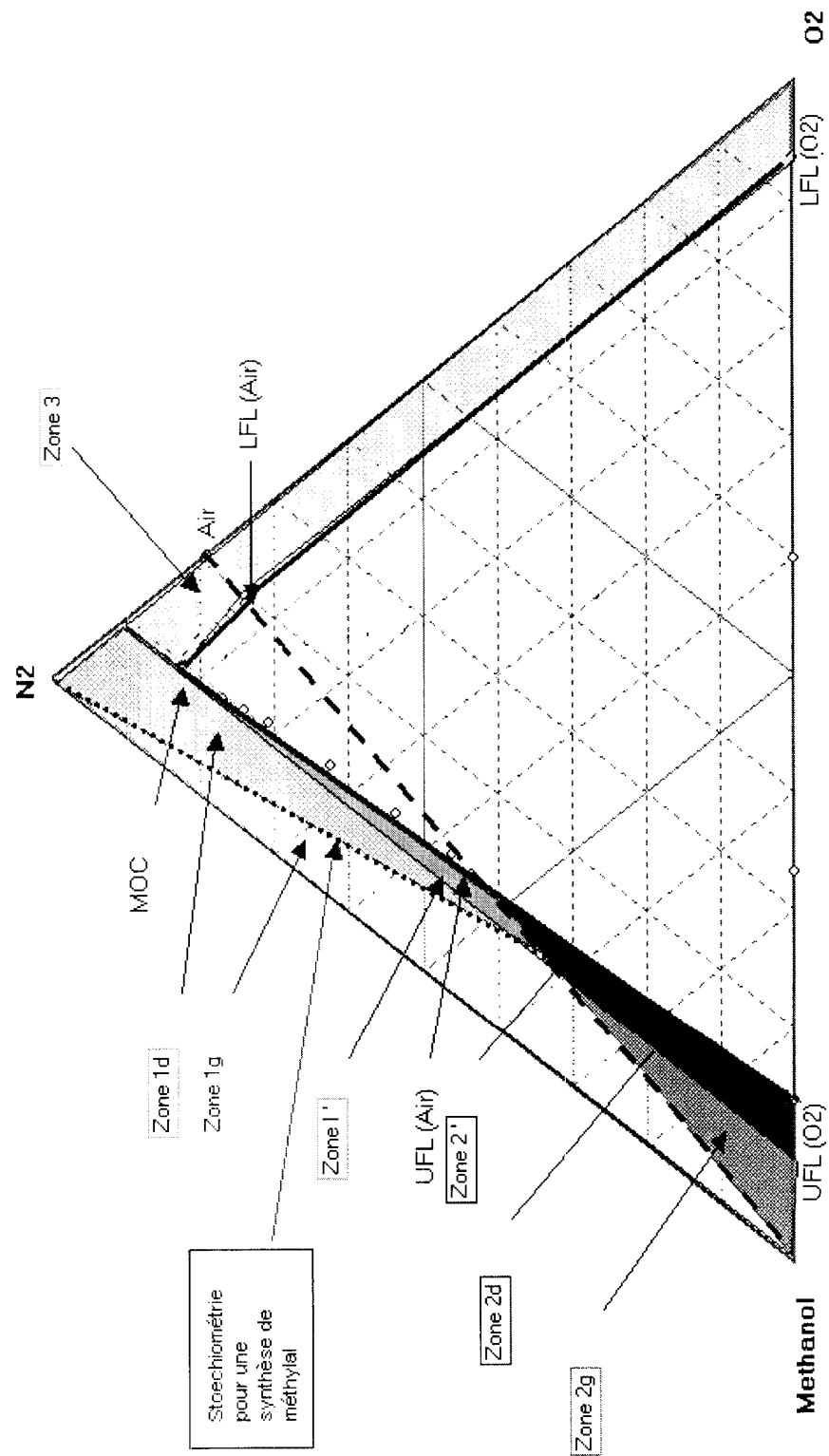


Figure 5

6/8

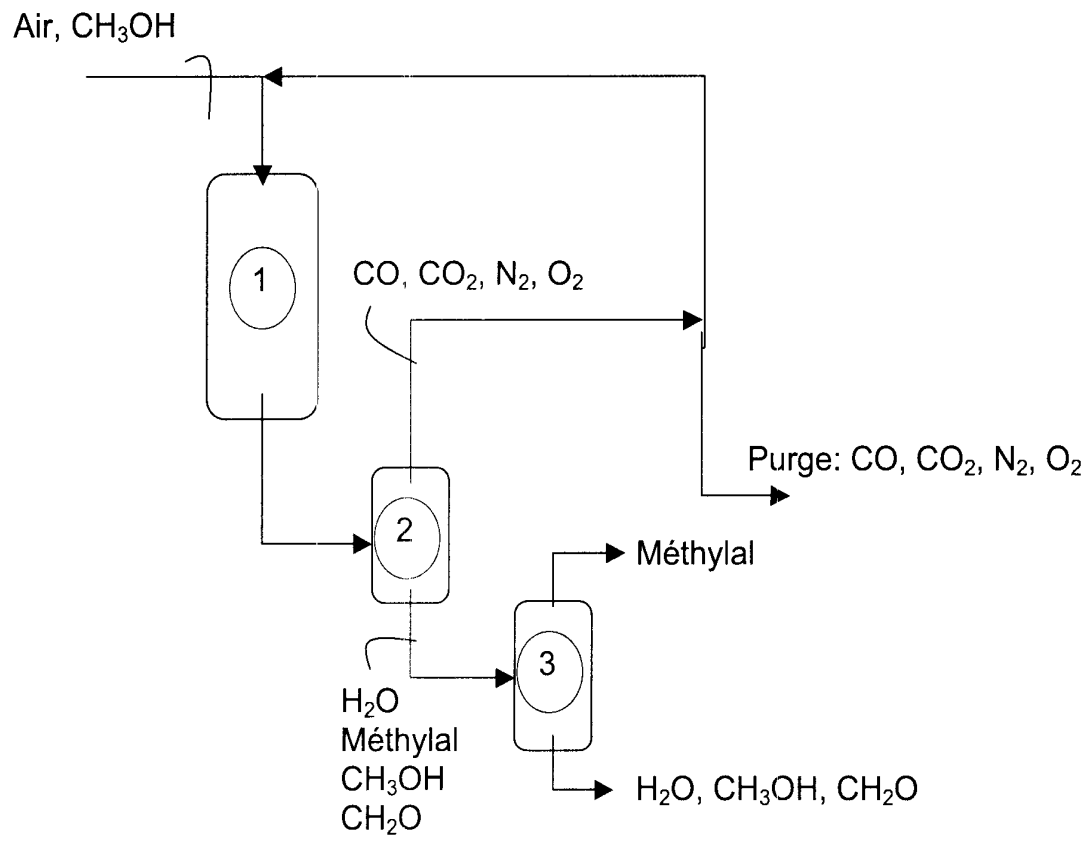


Figure 6

7/8

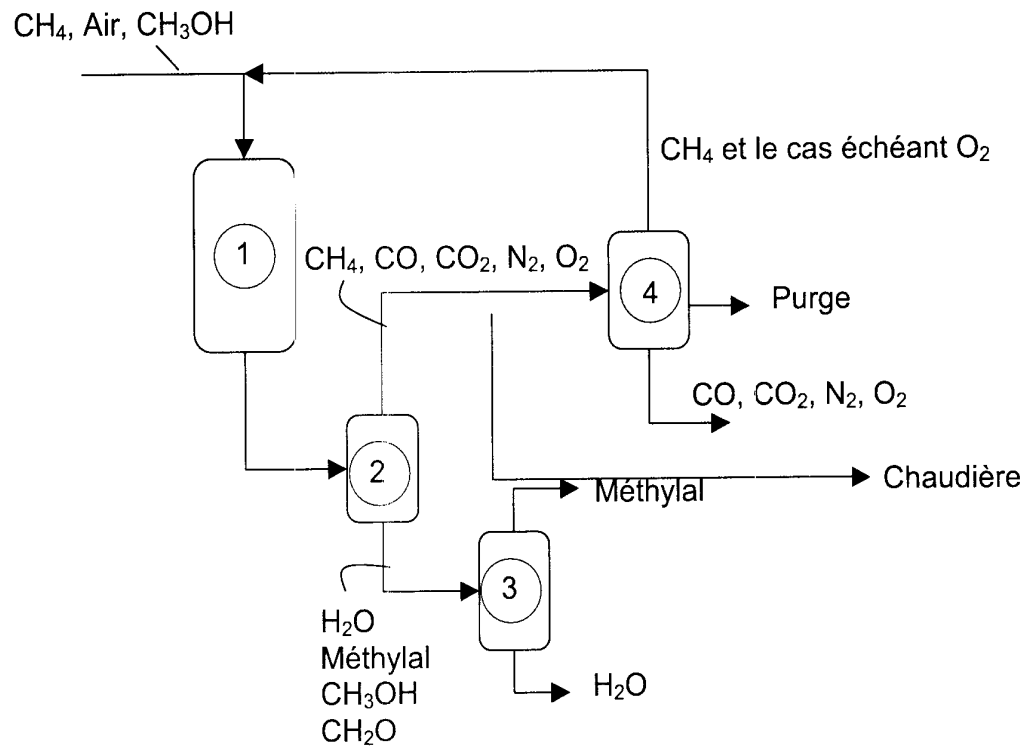


Figure 7

8/8

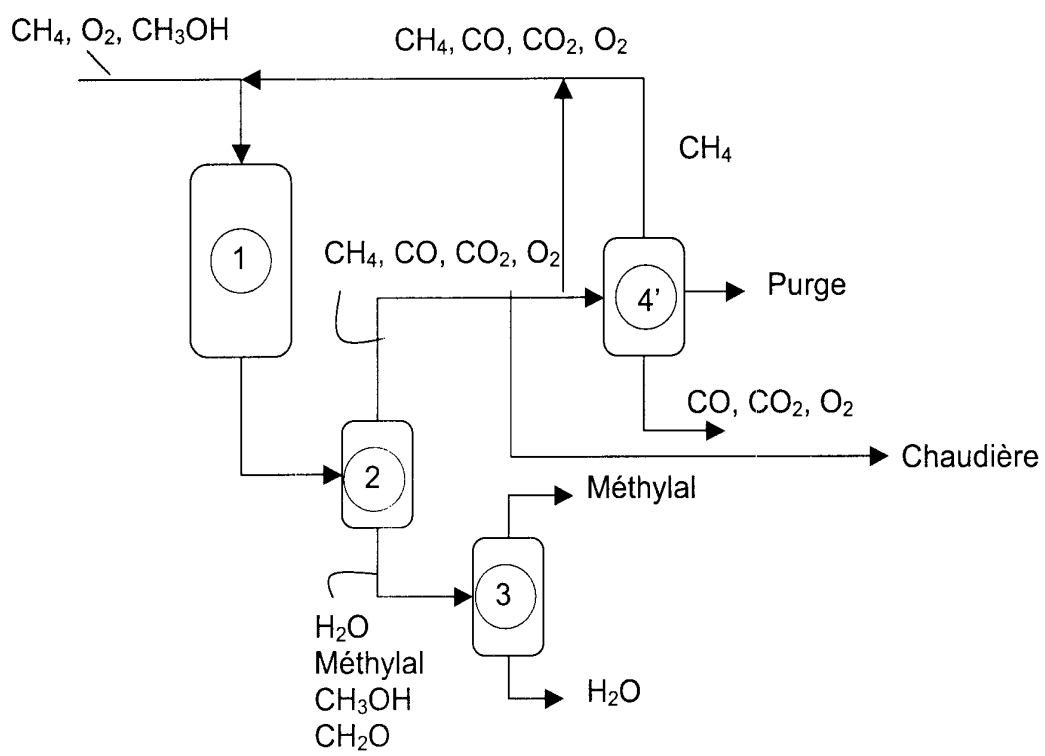


Figure 8



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 680085
FR 0604131

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 132 366 A1 (JAPAN SCIENCE & TECH CORP [JP] JAPAN SCIENCE & TECH AGENCY [JP]) 12 septembre 2001 (2001-09-12) * alinéas [0001], [0006], [0012], [0013] *	1,2,4-15	
X	----- US 2 663 742 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 22 décembre 1953 (1953-12-22) * colonne 1, ligne 1 - ligne 10 * * colonne 1, ligne 55 - colonne 2, ligne 5 * * colonne 2, ligne 30 - ligne 50 * * colonne 3, ligne 46 - ligne 71 * -----	1,2,4-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 février 2007		Kardinal, Siegmar	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0604131 FA 680085

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-02-2007**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1132366	A1	12-09-2001	DE 60026546 T2 21-12-2006
			WO 0121566 A1 29-03-2001
			JP 3262324 B2 04-03-2002
			JP 2001089409 A 03-04-2001
			US 6403841 B1 11-06-2002

US 2663742	A	AUCUN	
