



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009990A3

NUMERO DE DEPCT : 09500611

Classif. Internat. : B01J

Date de délivrance le : 04 Novembre 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 10 Juillet 1995 à 14H55 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT
Weissfrauenstrasse 9, D-60311 FRANKFURT(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN MICHEL, OFFICE VAN MALDEREN, BD. DE LA
SAUVENIERE 85/043 - B 4000 LIEGE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : HETEROPOLYOXOMETALLATES MICROPOREUX ET PROCEDE POUR LEUR FABRICATION.

INVENTEUR(S) : Hölderich Wolfgang, Mannheimer strasse 18c, D-67227 Frankenthal (DE); Hölscher Markus, Kronenberg 69, D-52074 Aachen (DE); Schindler Götz-Peter, Schauenburgweg 9, D-68219 Mannheim (DE); Englert Ulli, Weststrasse 21, D-52074 Aachen (DE); Zibrowius Bodo, Ather strasse 3, D-52116 Würseler (DE); Arntz Dietrich, Lorsbachstrasse 32, D-61440 Oberursel (DE)

PRIORITE(S) 13.07.94 DE DEA 4424625

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 04 Novembre 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :

BAILLEUX G.
Conseiller adjoint

Hétéropolyoxométallates microporeux et procédé pour leur fabrication.

L'invention concerne des hétéropolyoxométallates du tungstène, du molybdène et du vanadium présentant un volume microporeux de structure définie, un procédé pour leur fabrication et leur utilisation comme catalyseurs.

On sait que les hétéropolyoxométallates sont des composés de polyoxométallates du vanadium, du niobium, du molybdène et du tungstène ainsi que, dans une moindre mesure, du chrome et du tantale, qui peuvent être cristallisés en y ajoutant des hétéroatomes tels que par exemple du phosphore, de l'arsenic, du germanium ou du silicium ainsi que des cations alcalins et des cations organiques. Un résumé des structures de ces composés a été présenté par M.T. Pope (M.T. Pope dans "Isopoly- and heteropolyanions", Compr. Coord. Chem., Tome 3 (1987), pages 1023 à 1058, éditeur: Sir G. Wilkinson) ou par K.H. Tytko et O. Glemser (Adv. in Inorg. and Radiochem. 19 (1976), pages 239 à 315).

Usuellement, des tels composés sont obtenus en acidifiant des solutions aqueuses de tungsténate, de molybdénate, de vanadate ou de niobdate. Un résumé des méthodes expérimentales a été présenté par K.H. Tytko et

O. Glemser (K.H. Tytko et O. Glemser, Adv. in Inorg. and Radiochem. 19 (1976), pages 239 à 315). On dissout usuellement les sels sodiques des métallates correspondants dans de l'eau, on y ajoute, dans le cas des hétéropolyoxométallates, l'hétéroatome correspondant sous forme d'un composé soluble et on acidifie les solutions ainsi obtenues. Après plusieurs heures, jours ou semaines, on obtient les différents composés en fonction du taux d'acidification et de la température de cristallisation.

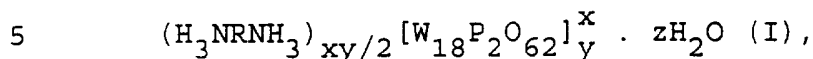
10 Des exemples caractéristiques sont les ions Keggin $M_{12}XO_{40}$ ou les ions Dawson $M_{18}X_2O_{62}$ ($M = Mo, W; X = P, AS, Ge, Si$). Ces composés cristallisent avec les cations mentionnés sous forme de phases compactes, qui ne présentent pas de volumes microporeux de structure définis.

15 Dans le cas du molybdène et du vanadium, la fabrication hydrothermique de tels hétéropolyoxométallates, par exemple avec des restes organiques d'hétéropolyoxométallates substitués, est décrite par Zubieta et al. (M.I. Khan, J. Zubieta, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992), pages 20 10058 à 10059); M.I. Khan, Q. Chen, H. Höpke, S. Parkin, C.H. O'Connor, J. Zubieta, Inorg. Chem., 32 (1993), pages 2929 à 2937; M.I. Khan, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubieta, Angew. Chem., 105 (1993), pages 1811 à 1814), mais on n'a pas trouvé de volumes microporeux définis, ni d'utilisations catalytiques. En 25 outre, il s'agit souvent de composés solubles.

L'objet de l'invention réside en la mise au point d'hétéropolyoxométallates présentant une structure microporeuse définie, ayant une action sélective de forme dans 30 des procédés catalytiques.

Le problème de l'invention est résolu par des hétéropolyoxométallates du tungstène, du molybdène et de vanadine ou des hétéropolyoxotungsténates substitués par de la vanadine présentant un volume microporeux de 35 structure défini, en particulier ceux contenant un anion Dawson.

Parmi ceux-ci, il s'agit en particulier d'hétéropolyoxométallates du tungstène présentant la formule générale



dans laquelle

$x = 8$ et 12 lorsque $y = 1$

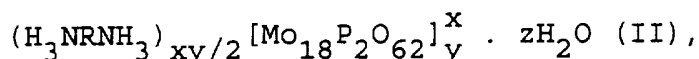
$x = 6$ et 10 lorsque $y = 2$

10 $z = 1$ à 12 , en particulier 1 à 6

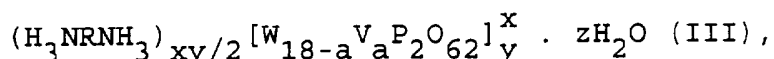
$R = -(\text{CH}_2)-$, $n = 1$ à 10 , de préférence 3 à 6

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_m-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ et $m = 2$ à 6 , de préférence 2 à 4

15 ainsi que d'hétéropolyoxométallates du molybdène présentant la formule générale:



20 dans laquelle R , x , y , z ont les mêmes significations que ci-dessus, et d'hétéropolyoxométallates de vanadine présentant la formule générale

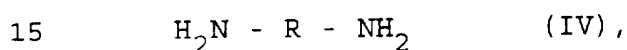


dans laquelle R , x , y , z ont la signification ci-dessus et a est un nombre entier compris entre 1 et 18 , de préférence entre 1 et 10 , en particulier entre 1 et 6 , (V est quadrivalent), les formules brutes formant toujours
30 un composé électriquement neutre.

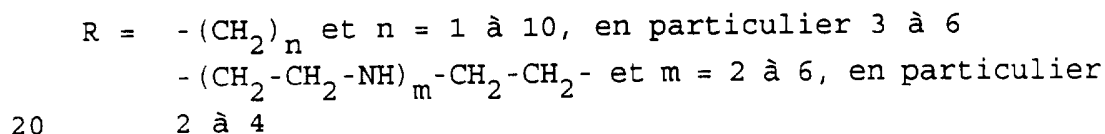
L'objet de l'invention réside également en un procédé qui présente la possibilité d'obtenir des composés d'hétéropolyoxométallates présentant une structure microporeuse par cristallisation hydrothermique. Les
35 cristaux formés par le procédé selon l'invention peuvent être utilisés comme catalyseurs pour la transformation de

molécules organiques et en particulier comme catalyseurs lors de réactions d'oxydation.

Les composés selon l'invention sont fabriqués en chauffant un mélange de métal (poudre) et d'oxyde de métal ou d'un composé oxydé de ce métal, se trouvant dans un rapport compris entre 0,5 et 15, de préférence entre 1 et 10, en particulier entre 3 et 7, à un pH compris entre 2 et 8, de préférence entre 3 et 7, en particulier entre 4 et 6, dans de l'eau, le rapport entre l'eau dans le mélange de synthèse et le métal étant de 3000 à 5000 : 1, en particulier de 3200 à 4400 : 1 et les rapports des amines utilisées seules ou en mélange l'une avec l'autre comme espaceur de formule générale



dans laquelle



ou de l'acide phosphorique, chaque fois par rapport à la quantité de métal utilisée, étant compris entre 50 et 25 : 1, de préférence entre 42 et 35 : 1 ou entre 50 et 25 : 1, de préférence entre 40 et 25 : 1, à une température comprise entre 80 et 250°C, de préférence entre 150 et 230 °C, en particulier entre 170 et 210 °C, et à une pression comprise entre 3 et 15 bars, en particulier entre 3 et 7 bars, jusqu'à une réaction totale, en filtrant, en lavant et en séchant. Les données pour les rapports sont des quantités molaires.

Comme oxydes, on utilise en général du WO_3 ou du MoO_3 ou les oxydes hydratés correspondants mais également d'autres composés oxydés tels que par exemple du VOSO_4 .

35 Un des composés fabriqués de préférence est le 18-tungsténato-diphosphate de tétrakis(1,6-diammoniumhexane), $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_4 [\text{W}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Il s'agit de la première fabrication d'anions Dawson dans un solide présentant des micropores définis. La réaction hydrothermique selon l'invention entre le tungstène, l'oxyde de tungstène (WO_3), l'hexaméthylène-diamine, l'acide phosphorique et l'eau forme des cristaux bleu foncé avec un rendement de 90 %. L'analyse de la structure des cristaux montre la présence d'anions $W_{18}P_2O_{62}$ isolés entourés par de l'hexaméthylènediamine de telle manière que les groupes amino protonés d'une molécule relie deux unités Dawson l'une avec l'autre. Au total, on trouve huit groupes alkylammonium à proximité d'un anion (fig. 1). Le long de l'axe cristallographique c s'ouvrent ainsi des creux dont les distances les plus courtes O-O sont de 7,6 ou 8,4 Å (diamètre de noyau d'atome à noyau d'atome). Lorsqu'on regarde le long de l'axe cristallographique a, on reconnaît une construction en couches. Les polyanions forment des chaînes en zigzag parallèles les unes aux autres et s'étendant le long de l'axe b, dans lesquelles chaque troisième anion se trouve à même hauteur que le premier. Les molécules d'hexaméthylènediamine se placent entre les couches comme espaceurs, laissant également des ouvertures et ce dans la projection avec les distances O-O de 3,6 Å ou C-C de 9,1 Å les plus courtes, qui contiennent des molécules d'eau dont les atomes d'oxygène peuvent être localisés dans l'analyse de structure. Il en est de même pour les ouvertures le long de l'axe b qui présentent des dimensions d'environ 3,6 x 8,7 Å.

En règle générale, les hétéropolyoxométallates selon l'invention présentent des creux à une distance de 3 à 40 Å, en particulier de 4 à 20 Å.

Les hétéropolyoxotungsténates, les hétéropolyoxomolybdates et les hétéropolyoxovanadates pouvant être fabriqués selon le procédé ci-dessus sont utilisés pour la transformation de molécules organiques tant en phase gazeuse qu'en phase liquide. Des réactions de ce type sont par exemple des oxydations. Celles-ci comprennent

l'époxydation d'oléfines telles de l'oxyde de propylène à partir de propylène et de H_2O_2 , l'hydroxylation d'aromates tels que de l'hydroquinone à partir de phénol et de H_2O_2 , la transformation d'alcane en alcools, aldéhydes et acides, les réactions d'isomérisation telles que la transformation d'époxydes en aldéhydes, l'ouverture de 1,2-diols cycliques en acides carboxyliques avec du O_2 ainsi que d'autres réactions avec de tels catalyseurs décrites dans la littérature telles que par exemple dans W.F. Hölderich, "Zeolites: Catalysts for the synthesis of organic compounds", Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., Volume 49, Amsterdam (1989), pages 69 à 93, ou W. Hölderich, "New Frontiers en Catalysis", dans "Proceeds of the 10th International Congress on Catalysis", Budapest (1992), pages 127 à 163 et en particulier pour des réactions d'oxydation de B. Notari dans Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 37 (1987), pages 413 à 425 ou M. Misono, "New Frontiers in Catalysis", dans "Proceeds of the 10th International Congress on Catalysis", Budapest (1992), pages 69 à 101.

On peut par exemple transformer du cyclohexanediol-1,2 en acide adipique en utilisant de tels catalyseurs avec du H_2O_2 comme agent d'oxydation. On peut par exemple travailler avec une solution aqueuse de H_2O_2 à des températures comprises entre 50 et 100 °C, en particulier entre 60 et 80 °C et à des pressions d'oxygène comprises entre 1 et 50 bars. Le rapport entre le catalyseur et le cyclohexanediol-1,2 devrait être compris entre 1:10 et 1:100, de préférence entre 1:20 et 1:50, la solution de H_2O_2 devrait être utilisée 1,1 à 2,0 fois en excès, en particulier 1,3 à 1,6 fois en excès, par rapport au cyclohexanediol-1,2.

Les exemples suivants explicitent le procédé de fabrication selon l'invention ainsi que les propriétés catalytiques des hétéropolyoxométallates obtenus.

Exemple 1

Cet exemple décrit la fabrication selon l'invention d'un hétéropolyoxotungsténate microporeux cristallin en utilisant du 1,6-diaminohexane.

5

Dans un autoclave pourvu d'un bécber en téflon (volume de 250 ml), on fait chauffer du WO_3 , du W, de l'hexaméthylènediamine (50 % dans H_2O), du H_3PO_4 et du H_2O se trouvant dans un rapport molaire 8:1:42:27:4400 à 10 200 °C pendant 4 jours (volume de remplissage du bécber en téflon d'environ 45 %). Après filtration, on obtient des cristaux bleu foncé en forme de parallélépipèdes qui sont lavés avec de l'eau et séchés à l'air. Le rendement par rapport au W est compris entre 85 et 95 %. Par 15 analyse chimique, on obtient les valeurs suivantes: C:6,97 %; N:2,23 %; P:1,48 % (% en poids).

Le composé fabriqué selon l'invention (18-tungsténa-
to-diphosphate de tétrakis(1,6-diammoniumhexane),
($H_3N(CH_2)_6NH_3$)₄[$W_{18}P_2O_{62}$].3 H_2O) présente le diagramme de 20
diffraction de rayons X caractéristique suivant ($CuK_{\alpha 1}$,
Diffractomètre de poudres D500 de Siemens):

	Distance entre les plans d(Å) ± 0,01	Intensité relative I/I ₀ x 100 ± 1
	13,555	100
	12,581	65,3
5	10,467	2,30
	9,284	8,86
	7,763	6,27
	6,781	8,19
	6,193	3,45
10	5,960	15,47
	5,714	13,27
	5,376	6,32
	5,225	7,23
	5,104	3,07
15	4,861	2,11

Le composé est indexé comme étant orthorhombique avec des constantes de réseau a = 19.839, b = 18.682, c = 12.605 Å. Le spectre FTIR (moule KBr) du composé présente les bandes caractéristiques suivantes:

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
	3449	m
25	3130	m
	2930	m
	2860	m
	1080	m
	943	vs
30	912	vs
	819	vs

Les mesures MASRMN ¹³C et ³¹P (Bruker MSL300 ou Bruker MSL500; fréquence de résonance 75,5 ou 202,5 MHz, protons découplés) présentent les signaux caractéristiques suivants:

^{13}C -MASRMN	^{31}P -MASRMN
δ (ppm)	δ (ppm)
27,8	-1,2
41,8	-7,2
	-13,0

5 Les spectre FIR présente les bandes d'oscillations caractéristiques des hétéropolyoxotungsténates, l'incorporation de l'espaceur organique et l'incorporation du phosphore. Les mesures MASRMN ^{13}C et ^{31}P confirment l'incorporation du phosphore dans la structure de l'anion
 10 d'hétéropolyoxométallate ou l'incorporation de l'amine utilisée comme espaceur dans la structure. La structure du composé a pu être élucidée par l'analyse de structure des monocristaux aux rayons X. On a pu voir que le composé présente des micropores définis de différentes
 15 dimensions. Les plus grands micropores présentent des dimensions approximatives de 7,6 x 8,3 Å (cfr. fig. 1).

Exemple 2

20 Cet exemple décrit la fabrication selon l'invention d'un hétéropolyoxotungsténate en utilisant de la tétraéthylènepentaamine.

Dans un autoclave pourvu d'un bécber en téflon (volume de 250 ml), on fait chauffer du WO_3 , du W, de la
 25 tétraéthylènepentaamine, du H_3PO_4 et du H_2O se trouvant dans un rapport molaire 8:1:42:27:4400 à 200 °C pendant 4 jours (volume de remplissage du bécber en téflon d'environ 45 %). Après filtration, on obtient des cristaux bleu foncé en forme d'aiguilles qui sont lavés avec
 30 de l'eau et séchés à l'air. Le rendement par rapport au W est compris entre 70 et 80 %.

Le composé fabriqué selon l'invention présente le diagramme de diffraction de rayons X caractéristique suivant ($\text{CuK}_{\alpha 1\alpha 2}$, Diffractomètre de poudres PW 1050/25 de
 35 Philips):

	Distance entre les plans d (Å) ± 0,1	Intensité relative I/I ₀ x 100 ± 5
	13,01	20,7
	11,96	65,8
5	11,49	100,0
	10,17	16,4
	6,97	5,3
	6,87	7,4
	6,42	6,8
10	6,31	7,5

Le spectre FTIR (Moule KBr) du composé présente les bandes caractéristiques suivantes:

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
15	3448	vs
	2930	w
	2860	w
	1077	m
20	943	vs
	907	vs
	828	vs

Exemple 3

25 Cet exemple décrit la fabrication selon l'invention d'un hétéropolyoxotungsténate en utilisant de la triéthylènetétraamine:

Dans un autoclave pourvu d'un bécber en téflon
30 (volume de 250 ml), on fait chauffer du WO₃, du W, de la triéthylènetétraamine, du H₃PO₄ et du H₂O se trouvant dans un rapport molaire 8:1:42:27:4400 à 200 °C pendant 4 jours (volume de remplissage du bécber en téflon d'environ 45 %). Après filtration, on obtient des cris-
35 taux bleu foncé en forme d'aiguilles qui sont lavés avec

de l'eau et séchés à l'air. Le rendement par rapport au W est compris entre 70 et 85 %.

Le composé fabriqué selon l'invention montre le diagramme de diffraction de rayons X caractéristique suivant (CuK $_{\alpha 1\alpha 2}$, Diffractomètre de poudres PW 1050/25 de Philips):

	Distance entre les plans d (Å) \pm 0,05	Intensité relative I/I $_0$ x 100 \pm 5
10	13,82	22,3
	12,81	45,6
	11,94	67,4
	11,33	100,0
	10,16	16,5
15	7,76	3,4
	6,86	7,4
	6,42	6,2
	6,19	4,8
	5,68	3,6

20

Le spectre FTIR (Moule KBr) du composé présente les bandes caractéristiques suivantes:

	Nombre d'onde (cm $^{-1}$)	Intensité
25	3441	vs
	2966	w
	2830	w
	2859	w
	1077	w
30	943	vs
	906	vs
	817	s

35

Exemple 4

Cet exemple décrit la fabrication selon l'invention d'un hétéropolyoxotungsténate cristallin microporeux substitué par du vanadium, en utilisant du 1,6-diamino-
5 hexane.

Dans un autoclave pourvu d'un bécher en téflon (volume de 259 ml), on fait chauffer du WO_3 , du W, de l'hexaméthylènediamine (50 % dans H_2O), du H_3PO_4 , du
10 $VOSO_4$ et du H_2O se trouvant dans un rapport molaire 8:1:42:27:0,8:4400 à 200 °C pendant 4 jours (volume de remplissage du bécher en téflon d'environ 45 %). Après filtration, on obtient des cristaux bleu foncé en forme de parallélépipèdes qui sont lavés avec de l'eau et
15 séchés à l'air. Le rendement par rapport au W est compris entre 85 et 95 %. L'analyse qualitative à l'aide de la fluorescence de rayons X montre la présence du vanadium.

Exemple 5

20 Cet exemple décrit l'utilisation de l'hétéropolyoxotungsténate microporeux fabriqué selon l'invention lors de l'oxydation du cyclohexanediol-1,2 en acide adipique:

On ajoute 0,15 g de l'hétéropolyoxotungsténate selon
25 l'invention, fabriqué comme dans l'exemple 1, dans un ballon équipé d'un refroidisseur à reflux, à 1,45 g de cyclohexanediol-1,2. On y ajoute 5,2 ml d'une solution de H_2O_2 à 30 %. Ce mélange est chauffé à 80 °C et on agite à cette température pendant 24 heures. On sépare le
30 catalyseur par filtration à chaud. On sèche la lessive mère par réfrigération, on estérifie le solide obtenu avec du diazométhane et on analyse l'ester méthylique de l'acide adipique obtenu par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en acide adipique est de 65 % à un
35 taux de conversion de 93 %.

Exemple 6

Cet exemple décrit l'utilisation de l'hétéropolyoxotungsténate microporeux fabriqué selon l'invention lors de l'oxydation du cyclohexanediol-1,2 en acide adipique sous une pression en oxygène légèrement plus élevée:

5

On ajoute 0,15 g de l'hétéropolyoxotungsténate selon l'invention, fabriqué comme dans l'exemple 1, dans un autoclave en verre, à 1,45 g de cyclohexanediol-1,2. On y ajoute 5,2 ml d'une solution de H_2O_2 à 30 %. Ce mélange est ensuite mis à une pression en O_2 de 3 bars. On le chauffe à 80 °C et on agite à cette température pendant 24 heures. On sépare le catalyseur par filtration à chaud. On sèche la lessive mère par réfrigération, on estérifie le solide obtenu avec du diazométhane et on analyse l'ester méthylique de l'acide adipique obtenu par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en acide adipique est de 78 % à un taux de conversion de 93 %.

10

15

Exemple 7

20

Cet exemple décrit l'utilisation de l'hétéropolyoxotungsténate microporeux fabriqué selon l'invention lors de l'oxydation du cyclohexanediol-1,2 en acide adipique sous une pression élevée en oxygène:

25

On ajoute 0,15 g de l'hétéropolyoxotungsténate selon l'invention, fabriqué comme dans l'exemple 1, dans un autoclave en acier, à 1,45 g de cyclohexanediol-1,2. On y ajoute 5,2 ml d'une solution de H_2O_2 à 30 %. Le mélange réactionnel est ensuite mis à une pression en O_2 de 40 bars. On le chauffe à 80 °C et on agite à cette température pendant 24 heures. On sépare le catalyseur par filtration à chaud. On sèche la lessive mère par réfrigération, on estérifie le solide obtenu avec du diazométhane et on analyse l'ester méthylique de l'acide adipique obtenu par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement en acide adipique est de 89 % à un taux de conversion de 97 %.

30

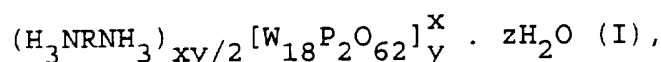
35

Revendications

1. Hétéropolyoxométallates du tungstène, du molybdène et du vanadium présentant un volume microporeux de structure définie.

5

2. Hétéropolyoxométallates du tungstène selon la revendication 1, présentant la formule générale



10

dans laquelle

x = 8 et 12 lorsque y = 1

x = 6 et 10 lorsque y = 2

z = 1 à 12,

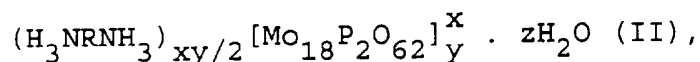
15

R = -(CH₂)-, n = 1 à 10,

-(CH₂-CH₂-NH)_m-CH₂-CH₂- et m = 2 à 6.

3. Hétéropolyoxométallates du molybdène selon la revendication 1, présentant la formule générale:

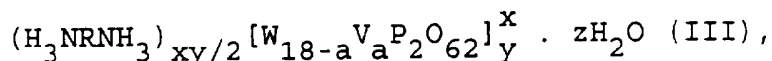
20



dans laquelle R, x, y, z ont les mêmes significations que dans la revendication 2.

25

4. Hétéropolyoxométallates de la vanadine selon la revendication 1, présentant la formule générale



30

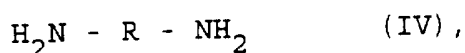
dans laquelle R, x, y, z ont les mêmes significations que dans la revendication 2 et a est compris entre 1 et 18, de préférence entre 1 et 10.

35

5. Hétéropolyoxométallates selon la revendication 2, caractérisés en ce qu'ils présentent, le long de l'axe cristallographique c, des espaces creux dont les dimen-

sions sont comprises entre 4 et 40 Å, de préférence entre 4 et 20 Å.

6. Procédé pour la fabrication d'hétéropolyoxométal-
 5 lates selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce
 qu'on fait chauffer des mélanges du métal correspondant
 et d'oxyde de métal ou d'un composé oxydé de ce métal,
 dont les proportions se trouvent dans un rapport compris
 10 lier entre 3 et 7, à un pH compris entre 2 et 8, de
 préférence entre 3 et 7, en particulier entre 4 et 6,
 dans de l'eau, le rapport entre l'eau dans le mélange de
 synthèse et le métal étant de 3000 à 5000 : 1, en parti-
 15 culier de 3200 à 4400, et les rapports des amines utili-
 sées seules ou en mélange l'une avec l'autre comme
 espaceur de formule générale



20 dans laquelle

R = $-(\text{CH}_2)_n$ et $n = 1$ à 10, en particulier 3 à 6
 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_m-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ et $m = 2$ à 6, en particulier
 2 à 4

25 ou de l'acide phosphorique, chaque fois par rapport à la
 quantité de métal utilisée, étant compris entre 50 et
 25 : 1, de préférence entre 42 et 35 : 1 ou entre 50 et
 25 : 1, de préférence entre 40 et 25 : 1, à une tempé-
 30 rature comprise entre 80 et 250°C, de préférence entre
 150 et 230 °C, en particulier entre 170 et 210 °C, et à
 une pression comprise entre 3 et 15 bars, en particulier
 entre 3 et 7 bars, jusqu'à une réaction totale, en ce
 qu'on filtre, lave et sèche le produit.

35 7. Utilisation des hétéropolyoxométallates selon les
 revendications 1 à 5 comme catalyseurs au cours de

transformations de composés organiques en phase gazeuse
ou en phase liquide.

8. Utilisation selon la revendication 7, caracté-
5 sée en ce qu'on utilise les catalyseurs au cours de réac-
tions d'oxydation.

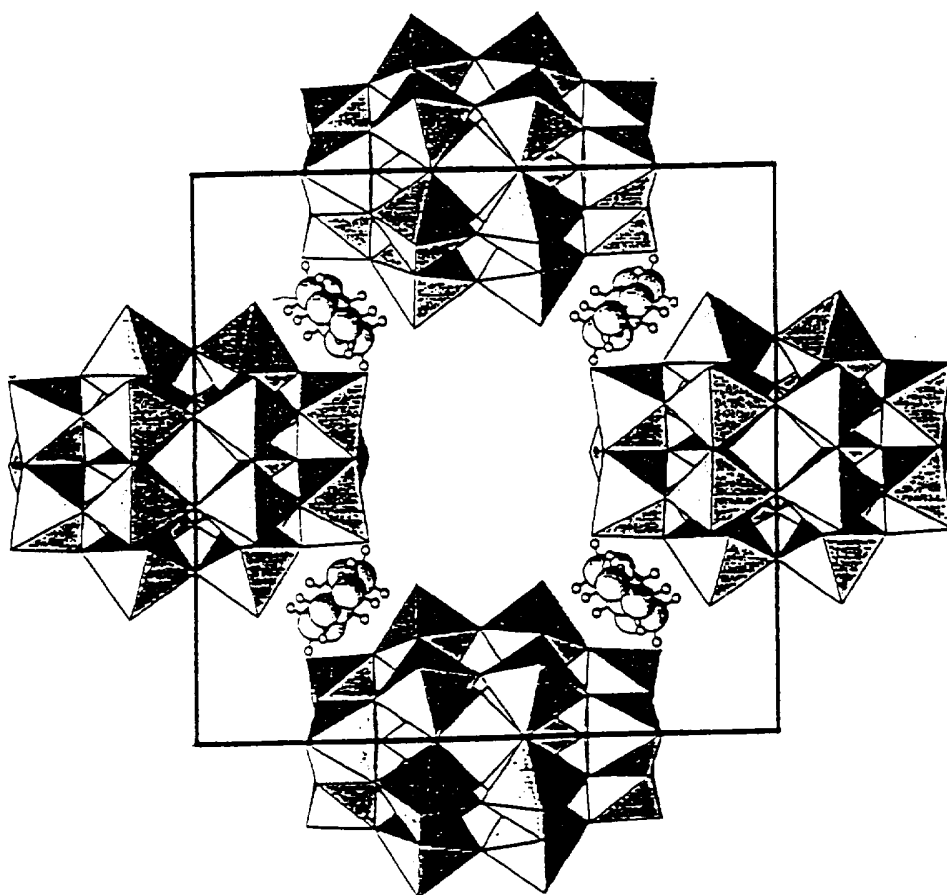


FIG. 1 structure de $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_4(\text{W}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62})$



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

B0 5796
BE 9500611

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 503 742 A (ASAHI CHEMICAL IND) 16 Septembre 1992 * exemple 1; tableau 17 * ---	1,3,6,7	B01J27/188 B01J23/24 B01J31/12 B01J31/34
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8242 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 82-89556E XP002027583 & JP 57 149 231 A (SUMITOMO CHEMICAL KK) , 14 Septembre 1982 * abrégé * ---	1,2,7	
X	EP 0 323 351 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 5 Juillet 1989 * revendications 1,15 * ---	1-4	
A	US 4 595 672 A (HO TEH C ET AL) 17 Juin 1986 ---		
A	US 4 612 301 A (CURRIE JANIE K ET AL) 16 Septembre 1986 * revendication 1 * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			B01J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		14 Mars 1997	Thion, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 5796
BE 9500611

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-03-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0503742 A	16-09-92	CA 2062926 A,C	16-09-92
		CN 1065067 A	07-10-92
		DE 69206451 D	18-01-96
		DE 69206451 T	07-11-96
		JP 5112589 A	07-05-93
		RU 2049788 C	10-12-95
		US 5319119 A	07-06-94

EP 0323351 A	05-07-89	FR 2625598 A	07-07-89
		CA 1332643 A	18-10-94
		DE 3875333 A	19-11-92
		JP 1252666 A	09-10-89

US 4595672 A	17-06-86	CA 1251193 A	14-03-89
		EP 0186938 A	09-07-86
		JP 1840117 C	25-04-94
		JP 61138538 A	26-06-86
		US 4831002 A	16-05-89

US 4612301 A	16-09-86	US 4687875 A	18-08-87
