

Direct Synthesis of 1,1-dimethoxymethane from Methanol by Minor Modification of the Formaldehyde Production Process over FeMo Catalysts

J. Gornay¹, X. Secordel¹, M. Capron¹, G. Tesquet¹, P. Fongarland¹,
E. Payen¹, J.L. Dubois^{2*} and F. Dumeignil¹

¹ Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Université Lille Nord de France, Université de Sciences et Technologies de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq - France

² ARKEMA, Centre de Recherche Rhône-Alpes, rue Henri Moissan, BP 63, 69493 Pierre-Bénite Cedex - France
e-mail: julien_gornay@yahoo.fr - xaviersecordel@aol.com - mickael.capron@univ-lille1.fr - guillaumetesquet@orange.fr
pascal.fongarland@univ-lille1.fr - edmond.payen@univ-lille1.fr - jeanluc.dubois@arkemagroup.com - franck.dumeignil@univ-lille1.fr

* Corresponding author

Résumé — Synthèse directe du 1,1-diméthoxyméthane à partir de méthanol moyennant une modification mineure du procédé de production de formaldéhyde sur catalyseurs FeMo —

La réaction d'oxydation ménagée du méthanol sur catalyseurs purement redox conduit principalement à la formation de formaldéhyde. Sur des catalyseurs FeMo optimisés, des sous-produits très minoritaires tels que l'acide formique et les oxydes de carbone (CO_x) sont également détectés. Dans le cas de catalyseurs possédant en outre des propriétés acides, des réactions de condensation/déshydratation viennent s'ajouter au schéma réactionnel d'oxydations consécutives, ce qui génère des produits supplémentaires tels que le 1,1-diméthoxyméthane (DMM, aussi appelé méthylal), le diméthyléther ou encore le formiate de méthyle. Parmi ces produits, le DMM possède un intérêt industriel particulier. En effet, de par ses propriétés physiques (très bon solvant, basse viscosité, faible tension superficielle, etc.), ses débouchés englobent de nombreuses applications comme solvant vert, intermédiaire de synthèse, voire carburant, en remplacement des produits issus de la pétrochimie. La méthode de synthèse conventionnelle du DMM fait appel à 2 étapes :

- production du formaldéhyde et,
- réaction par catalyse acide entre le formaldéhyde et le méthanol pour finalement former le DMM.

Cependant, afin de réduire les coûts de production du DMM, la mise au point d'un catalyseur et d'un procédé idoine permettant sa *synthèse directe* sont nécessaires. Comme susmentionné, sur un catalyseur de type FeMo, l'oxydation du méthanol conduit à la formation très majoritaire de formaldéhyde. Ce procédé utilise une faible pression partielle de méthanol, la zone de composition riche en méthanol – hors diagramme d'explosivité – n'étant pas exploitée. En nous plaçant justement dans cette zone riche en méthanol, nous avons observé, sur ce même catalyseur FeMo, la meilleure productivité en DMM jamais reportée dans la littérature (4,6 kg_{DMM}·h⁻¹·kg_{Cat}⁻¹ à 553 K avec une conversion de méthanol de l'ordre de 56 % et une sélectivité en DMM d'environ 90 %). Ces travaux ouvrent d'intéressantes perspectives de reconversion d'unités de production de formaldéhyde (catalyseur FeMo en réacteur multitubulaire) en unités de production de DMM, en ne modifiant pratiquement que la pression partielle de méthanol dans la charge, tout en travaillant avec de l'air comme diluant/oxydant.

Abstract — Direct Synthesis of 1,1-dimethoxymethane from Methanol by Minor Modification of the Formaldehyde Production Process over FeMo Catalysts — The partial oxidation reaction of methanol over redox catalysts mainly leads to the formation of formaldehyde. Over optimized FeMo-based catalysts, small quantities of products like formic acid or CO_x are also detected. When the catalysts have also acidic properties, condensation/dehydration reactions take place in addition to the consecutive oxidation reactions, which leads to the formation of 1,1-dimethoxymethane (DMM or methylal), dimethylether and methyl formate. Among the aforementioned products, DMM is especially interesting for industrial applications owing to its good physical properties (very good solvent, low viscosity, low superficial pressure, etc.). The main industrial applications are a use as a green solvent or a chemical intermediate; it is further suitable as a fuel additive in replacement of the petro-chemistry-derived products. At the industrial scale, DMM is conventionally produced in two steps:

- formaldehyde synthesis followed by;
- reaction between formaldehyde and methanol over an acid catalyst to finally obtain DMM.

However, in order to reduce the DMM production costs, the development of a catalyst and of the associated process enabling the direct conversion of methanol to DMM are necessary. As aforementioned, over a FeMo-based catalyst, the main product obtained by methanol partial oxidation is formaldehyde. This process is carried out at a low methanol partial pressure, the rich methanol composition area – over the explosivity zone – being not industrially operated. Using a rich methanol composition, we observed over the same FeMo-based catalyst, the best productivity ever reported in the literature ($4.6 \text{ kg}_{\text{DMM}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Cat}}^{-1}$ at 553 K at a methanol conversion of 56% and a DMM selectivity of 90%). This opens interesting perspectives for converting formaldehyde production units (FeMo catalyst in multitubular reactor) into DMM production units by almost only changing the methanol partial pressure in the feed, while working in air as a diluting agent/oxidant.

INTRODUCTION

Le méthanol est principalement produit par conversion du gaz de synthèse, lequel est conventionnellement obtenu à partir de méthane voire de charbon. Récemment, des unités de production de méthanol à partir de gaz de synthèse dérivé de la biomasse ont vu le jour, et l'on parle maintenant de "biométhanol". Ainsi, la production à long terme de ce composé est assurée dans une perspective de développement du secteur chimie à partir de ressources renouvelables.

Le méthanol est par ailleurs voué à un intérêt croissant si l'on se réfère à l'avenir qui lui est prédit quant à son utilisation dans les piles à combustible [1] dont les applications devraient rapidement se décliner à divers secteurs pour, par exemple, alimenter les téléphones portables, les ordinateurs, les voitures électriques, etc. Cependant, il existe d'ores-et-déjà de nombreuses voies de valorisation du méthanol pour des applications à volumes importants. Parmi les principales, citons par exemple la production d'ester méthylique d'huile végétale (connu sous l'acronyme EMHV) obtenu par transestérification des huiles végétales (par exemple, le colza) avec du méthanol [2]. L'EMHV peut se substituer complètement au gazole (moteur diesel) dans le cas de moteurs spécialement adaptés, mais il est le plus souvent utilisé en mélange dans des proportions variables (5-30 %) pour une application directe dans les moteurs conventionnels. De la même

manière, le méthyltertiobutyléther (MTBE) est utilisé comme additif, cette fois-ci dans les essences afin d'en augmenter l'indice d'octane. Cependant, sa synthèse fait appel à un réactif dérivé de la pétrochimie – l'isobutène – et sa pérennité n'est donc pas assurée. Par ailleurs, les produits d'oxydation partielle du méthanol (*fig. 1*) présentent un grand intérêt commercial, comme l'acide acétique obtenu via le procédé Monsanto ou le formaldéhyde (F) qui possèdent de nombreuses applications en chimie.

Pour ces deux dernières réactions, il convient de limiter la suroxydation qui conduirait à la formation de CO et de CO_2 . Par ailleurs, si en sus d'une fonction redox nécessaire à l'obtention des produits susmentionnés, le catalyseur possède en outre une fonction acide, au schéma réactionnel viennent s'ajouter des réactions de déshydratation/condensation (*fig. 1*). Deux molécules de méthanol peuvent alors réagir pour former du diméthyléther (DME) et, de la même manière, des réactions de condensation à partir du F ou de l'acide formique conduisent respectivement au DMM et au formiate de méthyle (FM). Parmi ces produits, le DMM possède la plus forte valeur ajoutée. Ses propriétés remarquables (très bon solvant, basse viscosité, faible tension superficielle, etc.) ouvrent la voie à de nombreux débouchés comme solvant vert, intermédiaire de synthèse, voire carburant, en remplacement des produits issus de la pétrochimie. Parmi les applications proposées, l'oxydation sélective du DMM en F

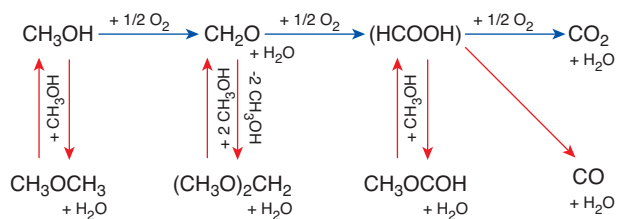


Figure 1

Schéma des réactions d'oxydation et de déshydratation/condensation observées à partir de méthanol.

Scheme of the reactions of oxidation and dehydration/condensation observed from methanol.

a été reportée, ce qui permet d'obtenir des solutions plus concentrées en F que par les procédés conventionnels [3]. Par ailleurs, des applications à large volume ont été brevetées récemment. Celles-ci sont basées sur la synthèse à partir de DMM de polyoxyméthylènediméthyléther ("POMM"), lequel peut être utilisé comme carburant en mélange avec des fractions diesel [4], ou en remplacement du méthanol dans les piles à combustibles, le DMM étant beaucoup moins toxique tout en améliorant le rendement [5]. Les POMM peuvent aussi avantageusement remplacer les composés hautement toxiques comme le F utilisés dans les processus d'embaumement, ce composé étant complètement inoffensif pour la santé des embaumeurs [6].

Cependant, afin de rendre les applications du DMM plus attractives du point de vue économique, il est nécessaire d'en diminuer le coût de synthèse. Dans les procédés industriels actuels, le DMM est produit en deux étapes : la première consiste à oxyder le méthanol en F, puis, dans la seconde, le F ainsi formé réagit avec du méthanol (réaction d'acétalisation [7]). L'enjeu économique évoqué ci-dessus est fortement assujéti à la mise en place d'un nouveau procédé qui permettrait de produire directement en une seule étape, et ainsi à moindre coût, le DMM de manière sélective en favorisant le chemin réactionnel adéquat parmi tous ceux possibles (fig. 1).

L'examen de la littérature montre que l'oxydation ménagée du méthanol directement en DMM a déjà été réalisée sur différents types de catalyseurs hétérogènes avec plus ou moins de succès. Parmi les catalyseurs reportés, citons par exemple les catalyseurs à base d' $H_3PMo_{12}O_{40}$ massique ou supporté [8-10] sur lesquels la formation de DMM semblerait liée à la présence de la phase β - MoO_3 . Sur ces composés, des sélectivités en DMM supérieures à 55 %, à basse conversion cependant (< 20 %), sont observées. Les oxydes massiques de V_2O_5 présentent des performances équivalentes avec une sélectivité en DMM d'environ 48 % à 15 % de conversion [11]. Combinant les idées des travaux cités ci-dessus, Liu *et al.* [12] ont obtenu des performances supérieures. L'ajout de vanadium dans la structure de Keggin leur a ainsi permis d'atteindre des sélectivités en

DMM supérieures à 58 % pour une conversion d'environ 68 % (catalyseur : 9,2 % d' $H_4PVMo_{11}O_{40}$ supporté sur SiO_2). Ces mêmes auteurs ont par la suite examiné un autre type de catalyseurs à base de ruthénium (RuO_2/TiO_2 , RuO_2/Al_2O_3 et $RuO_2/TiO_2-Al_2O_3$ [13]) qui se sont avérés moins performants. Dans le meilleur des cas, ils ont observé une sélectivité en DMM d'environ 67 % à une conversion de méthanol de seulement 20 % sur un catalyseur à 4,4 % de Ru sur Al_2O_3 .

Fu *et al.* [14] font état de sélectivités en DMM de 89-92 % à 48-60 % de conversion de méthanol sur un catalyseur à base de V_2O_5/TiO_2 dopé au $Ti(SO_4)_2$. Ceci est un résultat intéressant car jusqu'alors l'obtention de tels niveaux de sélectivité se faisait largement au détriment de la conversion. Ainsi, Shannon *et al.* [15] avaient auparavant obtenu une sélectivité en DMM d'environ 76 % sur un catalyseur de type Mo/MCM-41 mais avec une conversion en méthanol inférieure à 1 %. De même, de fortes sélectivités en DMM ont été observées sur des catalyseurs à base de rhénium supportés et massiques par l'équipe du Professeur Iwasawa, qui reporte une sélectivité de 92,5 % en DMM sur un catalyseur $SbRe_2O_6$ avec une conversion à peine plus élevée (6,5 %) [16-18]. Le rhénium supporté donne toutefois de bien meilleures performances, notamment lorsqu'il est déposé sur TiO_2 avec une conversion d'environ 60 % associée à une sélectivité appréciable en DMM d'environ 80 % [19-21]. Cependant, les meilleures performances décrites dans la littérature pour cette réaction en terme de productivité ont été récemment obtenues dans le groupe des présents auteurs [22] sur un catalyseur amorphe de formule $Mo_{12}V_3W_{1,2}Cu_{1,2}Sb_{0,5}O_x$, qui permet d'atteindre une sélectivité d'environ 89 % à 63 % de conversion de méthanol.

Quel que soit le système catalytique décrit plus haut, les auteurs se sont placés dans des conditions suffisamment pauvres en méthanol pour éviter la partie basse de la zone d'inflammabilité, la zone riche n'ayant jamais été explorée pour ce type de catalyseurs, probablement à cause d'un a priori lié au fait que la très documentée réaction de synthèse de F requiert de basses teneurs en méthanol sur le catalyseur FeMo. Dans cette présente étude, nous présentons des résultats obtenus en se plaçant à hautes teneurs en méthanol, ce qui n'a jamais été reporté pour cette réaction. Ces conditions sont cependant couramment utilisées dans le cas des procédés utilisant l'Argent métal comme catalyseur, à environ 600°C pour la synthèse de formaldéhyde. Dans ces conditions, les catalyseurs FeMo se sont avérés extrêmement performants avec une productivité bien supérieure à tout ce que l'on peut trouver dans la littérature jusqu'à présent. Ceci ouvre de nombreuses perspectives, d'autant plus que ces catalyseurs sont déjà utilisés industriellement pour la synthèse du F, la différence majeure au niveau du procédé résidant uniquement dans le fait que pour la présente application, il convient de modifier l'alimentation en méthanol pour en introduire de plus grandes quantités dans le réacteur.

1 EXPÉRIMENTAL

1.1 Synthèse

La synthèse des catalyseurs de type FeMo a été précisément décrite dans les années 1970 [23, 24] pour la synthèse industrielle de F à partir de méthanol. L'heptamolybdate d'ammonium (HMA, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Fluka, 99 %) est utilisé comme précurseur de Mo et le chlorure de fer (FeCl_3) (Aldrich, 98 %) est utilisé comme précurseur de fer. Un volume V de solution d'HMA à 4 % en masse est chauffé à 60°C et son pH est ajusté à 1 à l'aide d'acide chlorhydrique. Un volume d'environ $V/3$ d'une solution de chlorure de fer (à 10 % en masse préalablement portée à 60°C est ensuite ajouté à la solution précédemment préparée, ce qui correspond à un rapport molaire Mo/Fe d'environ 2. La solution jaune vif ainsi obtenue est ensuite placée sous agitation pendant une heure à 60°C avant d'être laissée à décanter à température ambiante. Le précipité jaune est ensuite séparé et lavé à l'eau. La phase de décantation/séparation/lavage est répétée autant de fois que nécessaire afin d'éliminer complètement les ions chlorures. En dernier lieu, le précipité est récupéré par filtration avant d'être séché puis calciné. Ce mode opératoire autorise de nombreuses possibilités de variations en termes de concentration des solutions de départ, rapport molaire Mo/Fe, température de calcination, etc., que nous allons développer dans la suite.

1.2 Test catalytique

Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer les performances catalytiques des échantillons est représenté sur la figure 2. La partie réactionnelle est constituée d'un réacteur à

lit fixe en pyrex chauffé à l'aide d'un four. Le catalyseur est déposé sur le fritté situé dans le réacteur et placé au niveau de la zone centrale isotherme du four. La température de réaction est contrôlée par un thermocouple logé à l'intérieur du puits thermométrique du réacteur. L'alimentation en réactifs/gaz vecteur est effectuée grâce à trois contrôleurs de débit massique, ce qui permet une grande souplesse au niveau de la composition des gaz en entrée. La quantité de méthanol est ajustée et maîtrisée grâce à un système d'évaporateur/saturateur régulé en température. Les produits formés sont analysés en ligne à l'aide d'un micro chromatographe en phase gazeuse (SRA Agilent 3000) équipé de deux colonnes (plot U et tamis moléculaire) chacune reliée à un détecteur à conductivité thermique (TCD). L'ensemble des lignes en inox du montage est chauffé à 90°C afin d'éviter tout problème de condensation et/ou de bouchage.

Les résultats présentés dans ce document correspondent à des tests catalytiques réalisés dans les mêmes conditions, à savoir une masse de catalyseur de 150 mg diluée dans 300 mg de SiC et une GHSV (Gas Hour Space Velocity) de 22 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Le bilan carbone des différentes expériences reportées est compris dans la gamme 95-105 %, ce qui est considéré comme satisfaisant.

1.3 Caractérisations

Les échantillons séchés ont été analysés par analyse thermogravimétrique et enthalpique différentielle (ATG-AED) sur un appareil SDT 2960 de chez TA instrument. La détermination de phases des matériaux obtenus après l'étape de calcination a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS). La composition

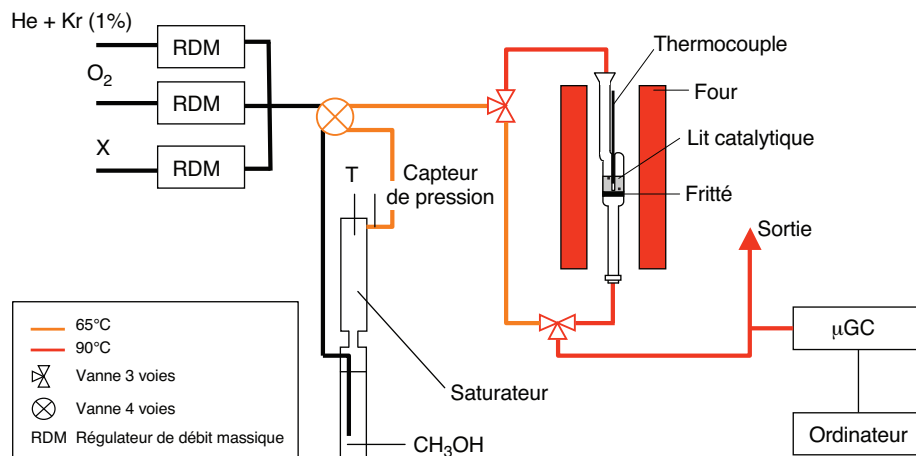


Figure 2

Schéma du dispositif catalytique utilisé pour l'oxydation ménagée du méthanol.

Scheme of the catalytic test device used for methanol partial oxidation.

finale des échantillons a été déterminée par ICP au centre d'analyses du CNRS à Vernaison. La surface spécifique des catalyseurs a été mesurée sur un appareil *Quantasorb Jr* en utilisant la méthode à un point du modèle B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller) [25].

2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1 Caractérisations physicochimiques des catalyseurs

Plusieurs séries de catalyseurs ont été synthétisées en faisant varier différents paramètres (température de calcination, concentration en réactifs de départ, ratio Mo/Fe du catalyseur final) afin d'optimiser les catalyseurs FeMo spécifiquement pour la synthèse de DMM alors qu'ils avaient été initialement développés pour la synthèse de F. Même si cette étude a montré que les différents catalyseurs présentent des activités catalytiques différentes, les résultats des caractérisations physicochimiques se sont avérés essentiellement équivalents d'un point de vue qualitatif avec toutefois quelques variations que nous détaillerons par la suite. Un échantillon de la série préparé avec un ratio Fe/Mo de 2 permet d'illustrer les résultats obtenus par analyse AED ainsi que par DRX sous air en montée en température.

Sur le spectre AED (*fig. 3*), on note la présence de deux pics endothermiques à 100 et 180°C, lesquels sont caractéristiques respectivement du départ de molécules d'eau et de la décomposition des ions ammonium présents dans le précurseur de molybdène utilisé (HMA). Entre 350 et 420°C, trois pics exothermiques apparaissent, lesquels correspondent à la cristallisation de différentes phases identifiées par DRX dans la suite. Pour les autres échantillons de la série, seuls deux pics exothermiques sont présents dans cette gamme de température, et uniquement deux phases cristallines sont détectées par DRX.

Les diffractogrammes de la figure 4. ont été enregistrés en montée en température depuis la température ambiante à partir de l'échantillon séché, en utilisant la même vitesse de chauffe que celle utilisée pour enregistrer les spectres AED, à la différence près que chaque diffractogramme a été enregistré à température fixe, après une demi-heure de stabilisation. À température ambiante, l'échantillon séché est essentiellement amorphe, même si les premières raies de diffraction à $2\theta = 25^\circ$ et 38° révèlent les prémices d'une structure très mal cristallisée comprenant un enchaînement de tétraèdres de MoO_4 tel qu'on le rencontre dans la phase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Dès 300°C, des pics de diffraction apparaissent de manière claire. Ils sont attribués à la présence de trois phases cristallines, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (fiche JCPDS # 15-0371), MoO_3 (fiche JCPDS # 05-0507), et $\beta\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (fiche JCPDS # 85-2287). Ceux-ci correspondent aux trois phases détectées par AED (*fig. 3*) mais étant donné qu'elles apparaissent simultanément

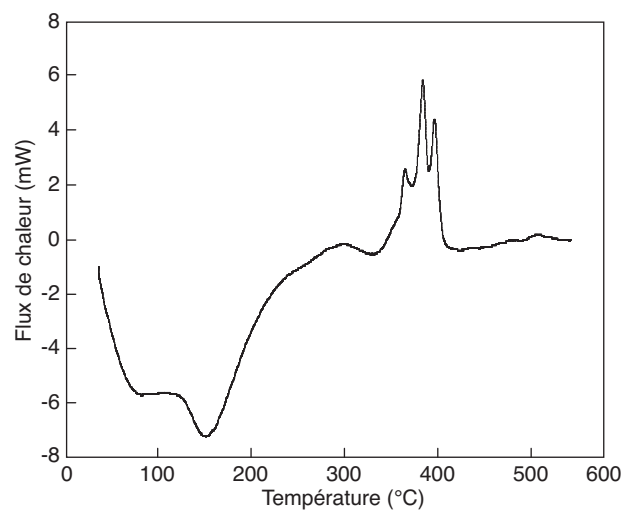


Figure 3

Résultat de l'analyse enthalpique différentielle (vitesse de chauffe 5°C/min, sous air) effectuée sur un catalyseur avec un ratio molaire Mo/Fe = 2 et les concentrations en précurseurs mentionnées dans le paragraphe 1.1.

Result of the enthalpic differential analysis (temperature increase rate of 5°C/min, under air) performed on a catalyst with a molar ratio Mo/Fe = 2 and the precursors' concentrations described in Section 1.1.

sur les diffractogrammes, il n'est pas possible d'attribuer chacune d'entre elle à un exotherme. Comme susmentionné, les résultats des analyses entre les différents solides se sont avérés essentiellement identiques, mais ce qui différencie chacun d'entre eux est la quantité relative de chacune de ces phases, notamment en fonction du ratio Mo/Fe. Comme nous l'avons également dit précédemment, pour la majorité des échantillons seuls deux pics sont détectés en AED entre 350 et 430°C. Pour ceux-ci, la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ n'apparaît pas sur les diffractogrammes ce qui implique qu'elle est totalement absente ou en très faible quantité. Cependant, la détermination précise de la quantité relative de chacune de ces phases n'a pas été possible.

Bien qu'à priori ce soit la phase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Mo/Fe = 1,5) qui est active dans la réaction d'oxydation ménagée du méthanol [26], le ratio Mo/Fe = 2 est souvent choisi pour les catalyseurs industriels utilisés lors de la synthèse de F à partir de méthanol. En effet, durant cette réaction une partie du molybdène se réduit à un degré d'oxydation +V et réagit avec les molécules d'eau issues de la réaction d'oxydation du méthanol pour former une espèce oxomolybdique très volatile. C'est donc pour pallier la perte de Mo durant la réaction, que le catalyseur communément utilisé dans l'industrie possède un excès de molybdène, lequel n'est pas nécessairement pertinent pour notre application. L'un des premiers paramètres que nous avons fait varier est ainsi le ratio Mo/Fe

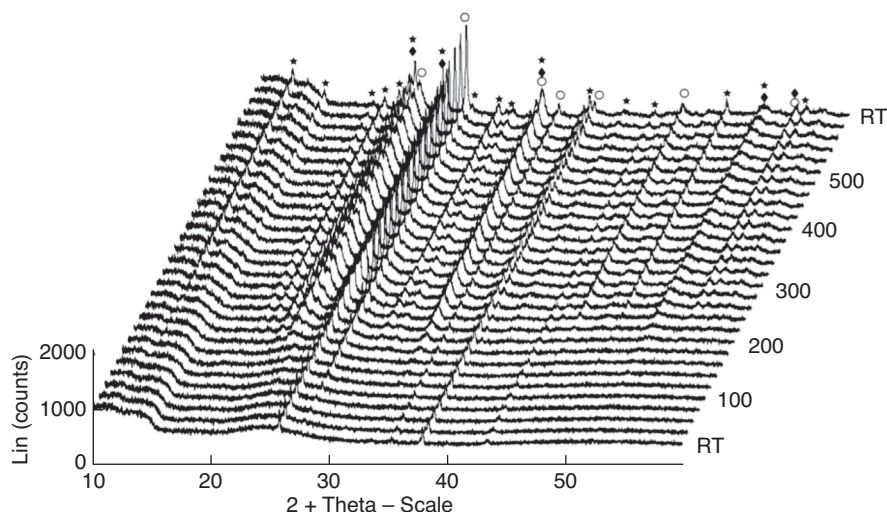


Figure 4

Diffractogrammes d'un échantillon Mo/Fe = 2 et les concentrations en précurseurs mentionnées dans le paragraphe 1.1 enregistrés en montée en température sous air.

Diffractograms of a sample Mo/Fe = 2 and precursors' concentrations described in Section 1.1 recorded during temperature increase under air atmosphere ♦: $\beta\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; ★: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; °: $\alpha\text{-MoO}_3$.

TABLEAU 1

Caractéristiques physicochimiques des catalyseurs préparés en modifiant le ratio molaire Mo/Fe

Physicochemical characteristics of the catalysts prepared by modifying the Mo/Fe molar ratio

Catalyseur		Aire B.E.T. (m ² /g)	Phases cristallines identifiées par DRX
Mo/Fe = 1.5	T _{calci} : 330°C	6.4	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ , α-MoO ₃
	T _{calci} : 430°C	6.4	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ , α-MoO ₃
Mo/Fe = 2.0	T _{calci} : 330°C	6.8	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ , α-MoO ₃
	T _{calci} : 430°C	6.4	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ , α-MoO ₃ , β-MoO ₃
Mo/Fe = 2.5	T _{calci} : 330°C	6.6	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ , α-MoO ₃
	T _{calci} : 430°C	6.2	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ , α-MoO ₃

pour lequel nous avons choisi des valeurs de 1,5, 2 et 2,5 en utilisant les concentrations de solutions initiales mentionnées plus haut. Chacun de ces catalyseurs a été calciné à deux températures différentes ; la première a été choisie juste avant les pics de cristallisation observés en AED (330°C) et la seconde juste après (430°C) afin d'étudier l'influence de la cristallinité des échantillons sur leurs performances catalytiques. Les résultats des diverses caractérisations sont regroupés dans le tableau 1.

Comme nous pouvons le constater dans le tableau 1, ni la température de calcination, ni le ratio Mo/Fe n'ont de réelle influence sur la surface spécifique de ces catalyseurs qui se situe entre 6,2 et 6,8 m².g⁻¹. Les différentes phases identifiées

par DRX sont Fe₂(MoO₄)₃ et α-MoO₃, avec en plus sur l'échantillon avec le ratio Mo/Fe = 2 calciné à 430°C, la présence de la phase β-Fe₂(MoO₄)₃ qui est clairement mise en évidence. Cette phase est très difficile à mettre en évidence sur les autres diffractogrammes car ses pics caractéristiques sont proches de ceux des deux phases majoritaires α-MoO₃ et Fe₂(MoO₄)₃, mais ici aussi nous ne pouvons pas totalement exclure la présence d'une petite quantité de β-Fe₂(MoO₄)₃ sur les autres échantillons.

2.2 Résultats catalytiques pour l'oxydation ménagée du méthanol en DMM

2.2.1 Choix des paramètres étudiés

Lors d'une précédente étude [22], un catalyseur de formule Mo₁₂V₃W_{1,2}Cu_{1,2}Sb_{0,5}O_x amorphe avait donné la meilleure productivité jamais relatée dans la littérature pour cette réaction de conversion du méthanol en DMM. La figure 5 présente les résultats catalytiques obtenus avec ce solide en termes de rendement en DMM en fonction de la température pour une faible fraction molaire de méthanol correspondant à 7,5 % du débit total en entrée de réacteur. Ce catalyseur est très sélectif et permet d'atteindre des rendements en DMM de l'ordre de 50 % à 280°C. Bien que ce rendement soit acceptable, la productivité d'environ 1 kg_{DMM}.h⁻¹.kg_{cat}⁻¹ doit être tout de même améliorée en vue du développement d'une application industrielle rentable et une étape d'intensification de procédé est ainsi nécessaire. Dans ce cadre, deux voies

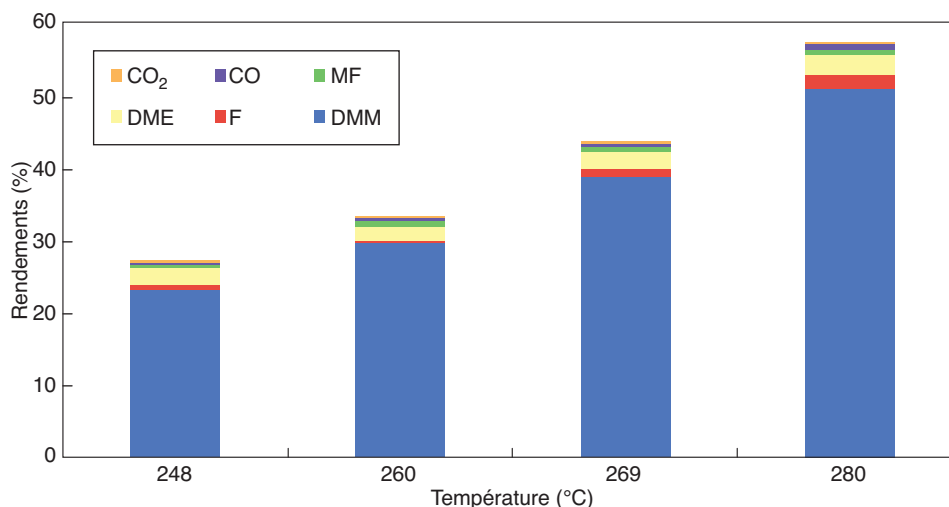


Figure 5

Résultats catalytiques de l'oxydation du méthanol précédemment obtenus sur un catalyseur de formule $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.5}O_x$.
Catalytic results of methanol oxidation previously obtained over a $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.5}O_x$ catalyst (GHSV: 22 NL.min⁻¹.g⁻¹).

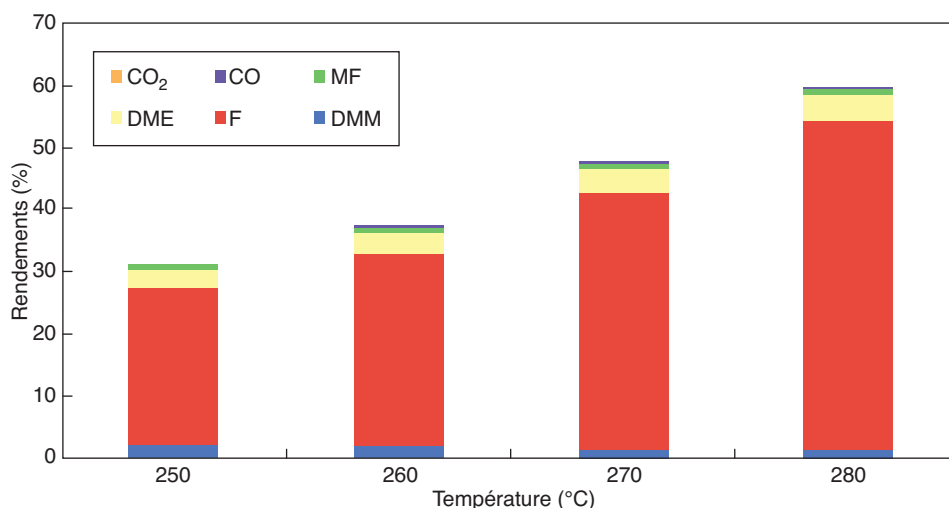


Figure 6

Résultats catalytiques de l'oxydation du méthanol sur un catalyseur industriel de type FeMo.
Catalytic results of methanol oxidation over a FeMo industrial catalyst (GHSV: 22 NL.min⁻¹.g⁻¹ - MeOH/O₂/He = 7/8.8/86.2).

peuvent être rapidement explorées, à savoir le développement d'un autre système catalytique et/ou l'optimisation des conditions opératoires pour obtenir une productivité optimale.

Dans un premier temps, nous avons donc recherché de nouveaux systèmes catalytiques potentiellement performants. Comme le suggère la figure 1, pour la synthèse directe de DMM à partir du méthanol, il est indispensable d'utiliser un catalyseur possédant des propriétés redox mais aussi des propriétés acides de manière concomitante. Ainsi, l'un de nos

choix s'est porté sur les catalyseurs de type FeMo utilisés industriellement pour la synthèse de F, étant donné que ceux-ci génèrent toujours de petites quantités de DMM comme sous-produit, ce qui indique la présence des fonctions acides désirées, en sus des propriétés redox indispensables elles aussi. La figure 6 représente les résultats catalytiques obtenus lors de la réaction d'oxydation du méthanol sur un catalyseur industriel de type FeMo dans des conditions opératoires représentatives de celles utilisées dans l'industrie [27], à savoir une fraction molaire en méthanol de l'ordre de 7 %

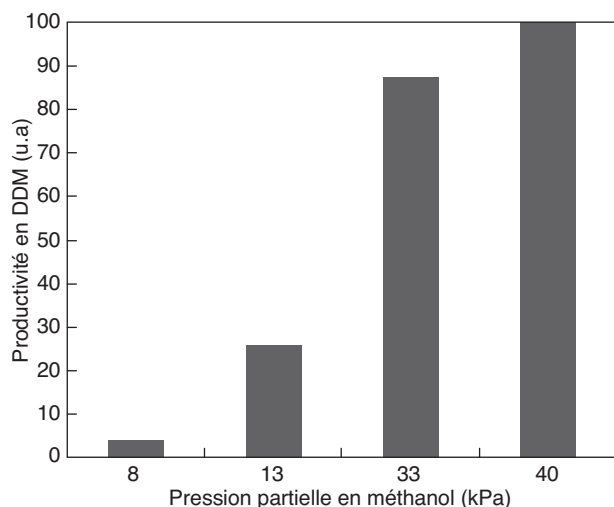


Figure 7

Productivité en DMM en fonction de la pression partielle de méthanol dans l'alimentation du réacteur sur un catalyseur industriel de type FeMo.

DMM productivity as a function of the methanol partial pressure in the feed ($T = 250^{\circ}\text{C}$ - GHSV: $22 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) over a FeMo industrial catalyst.

diluée dans un mélange O_2/He : 8,8%/86,2%. Le produit majoritairement formé est, comme attendu, le F avec la présence de DMM comme sous-produit (sélectivité de l'ordre de 15% à basse conversion en méthanol), en accord avec l'assertion formulée plus haut. La sélectivité en DMM chute lorsque la conversion en méthanol augmente, ce qui pourrait

éventuellement s'expliquer de manière statistique. En effet, à basse conversion en méthanol, la probabilité que deux molécules de méthanol viennent réagir sur une molécule de F adsorbée est plus importante que lorsque la conversion en méthanol augmente non seulement le DMM formé réagit mais le milieu réactionnel est en moyenne appauvri en méthanol.

De ce constat est venue l'idée d'enrichir en méthanol la composition des gaz en entrée de réacteur. La figure 7 représente la productivité en DMM à iso-GHSV (le débit total étant maintenu constant en ajustant le débit d'hélium) en fonction de la pression partielle de méthanol pour une température de réaction de 250°C sur un catalyseur industriel de type FeMo. La productivité augmente de manière remarquable avec la pression partielle de méthanol pour atteindre une valeur maximale pour une pression partielle en méthanol de 40 kPa. Notre démarche a donc été d'appliquer la même composition en entrée de réacteur sur le catalyseur $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,2}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_x$ ayant présenté de très bons résultats à basse teneur en méthanol. La productivité en DMM n'a que très peu augmenté suite notamment à une nette diminution de la sélectivité en DMM au profit de celles en formol et en DME. Ce serait donc plutôt une modification de mécanisme réactionnel qui interviendrait sur le catalyseur FeMo voire un changement d'état de surface du matériau (propriétés redox vs propriétés acides), et une étude plus poussée sur cet aspect est en court de réalisation. La suite de ce travail s'est donc concentrée sur l'optimisation des performances du catalyseur à base de molybdate de fer, notamment en étudiant l'influence des paramètres de réactions (GHSV, température, stabilité) sur la productivité en DMM.

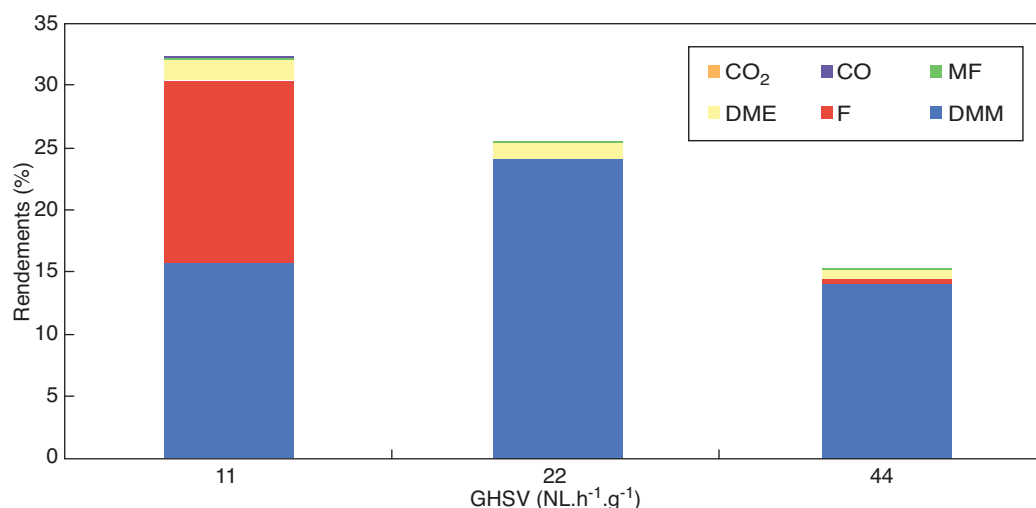


Figure 8

Influence de la GHSV sur les performances catalytiques lors de l'oxydation du méthanol sur un catalyseur industriel de type FeMo.

Influence of GHSV on the catalytic performances during methanol oxidation over a FeMo industrial catalyst ($T = 250^{\circ}\text{C}$ - $\text{MeOH}/\text{O}_2/\text{He} = 40/8,8/51,2$).

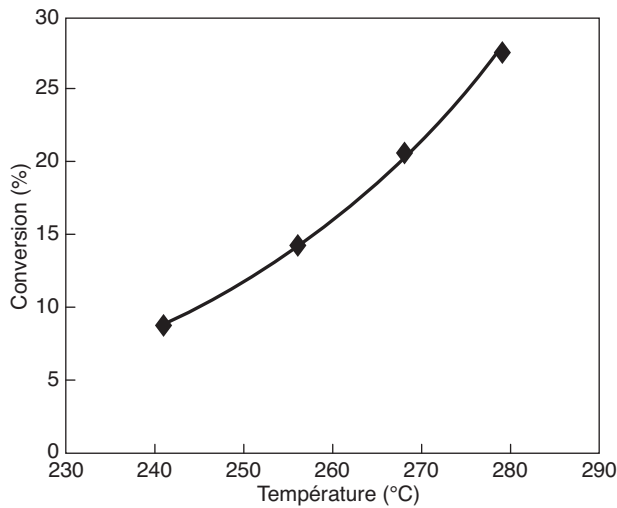


Figure 9
Conversion du méthanol sur un catalyseur de type FeMo (Mo/Fe = 1,5) en fonction de la température de réaction.

Methanol conversion over a FeMo catalyst (Mo/Fe = 1,5) as a function of the reaction temperature (GHSV = 22 NL.min⁻¹.g⁻¹ - MeOH/O₂/He = 40/8.8/51.2).

DMM sont formés majoritairement alors que pour de plus grandes vitesses de gaz le catalyseur est beaucoup plus sélectif en DMM. Il ne faut toutefois pas sursaturer le catalyseur en réactifs, sinon le rendement en DMM chute drastiquement comme observé lorsque l'on passe d'une VVH de 22 NL.h⁻¹.g⁻¹ à une VVH de 44 NL.h⁻¹.g⁻¹. Sur cette même figure nous pouvons par ailleurs noter que seuls des produits valorisables sont formés (DMM, DME et F), et que quasiment aucune trace de CO_x n'est détectée.

La figure 9 représente l'évolution de la conversion du méthanol en fonction de la température de réaction sur un catalyseur avec un rapport Mo/Fe = 1,5. Ce catalyseur qui, comme nous le verrons ci-dessous ne s'avèrera pas le plus performant de la série, présente une évolution de l'activité représentative de celle de l'ensemble des échantillons. Comme on pouvait s'y attendre, la conversion en méthanol augmente avec la température pour atteindre 38 % à 280°C. Il n'y a pas d'intérêt à aller au-delà de cette température, car comme le montre la figure 10, la sélectivité en DMM décroît lorsque la conversion augmente, au profit de celle en F. Ceci pourrait s'expliquer de plusieurs façons :

- l'augmentation de la conversion engendre un appauvrissement du milieu réactionnel en méthanol ce qui favorise la formation de F (comme ce que nous avons supputé plus haut) ; surtout l'augmentation de la conversion du méthanol, s'accompagne d'une conversion du DMM formé en formaldéhyde ;
- l'augmentation de température pourrait faciliter la désorption des groupements méthoxy adsorbés à la surface du catalyseur sous forme de F ;

Les conditions de pression partielle en méthanol de 40 kPa ont été sélectionnées pour la suite de cette étude. La figure 8 justifie a posteriori le choix de la VVH égale à 22 NLh⁻¹.g⁻¹ utilisée. En effet, à plus basse VVH (11 NL.h⁻¹.g⁻¹) le F et le

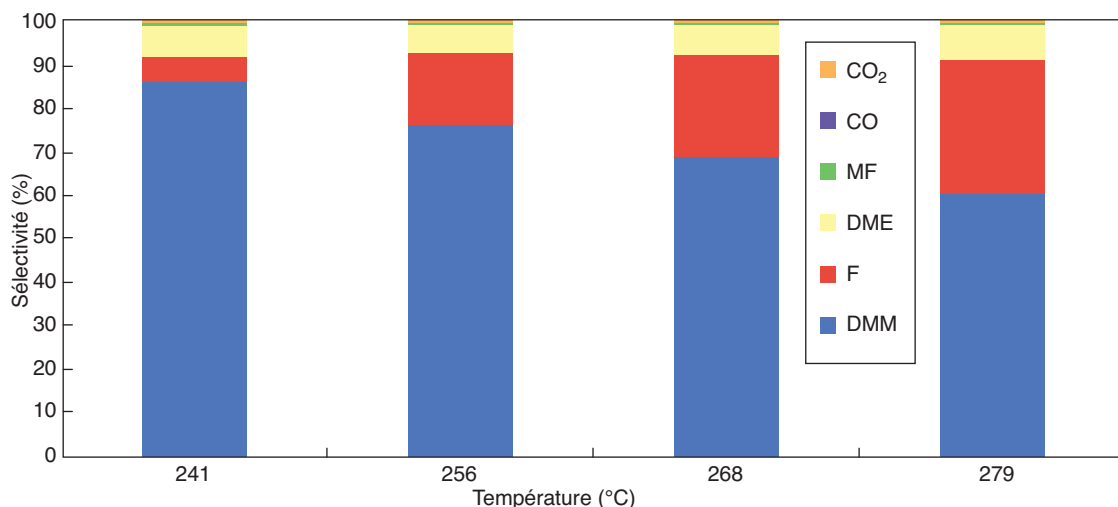


Figure 10
Sélectivité des différents produits issus de l'oxydation du méthanol sur un catalyseur de type FeMo (Mo/Fe = 1,5) en fonction de la température de réaction.

Selectivity of the different products issued from the methanol oxidation over a FeMo catalyst (Mo/Fe = 1.5) as a function of the reaction temperature (GHSV = 22 NL.min⁻¹.g⁻¹ - MeOH/O₂/He = 40/8.8/51.2).

– ou encore la thermodynamique favoriserait tout simplement plus la réaction d'oxydation du méthanol à haute température plutôt que les réactions consécutives d'oxydation puis déshydratation/condensation pour former le DMM.

2.2.2 Comparaison des performances catalytiques

En s'appuyant sur les travaux de Pernicone [23, 24], nous avons cherché à optimiser les catalyseurs. Pour ce faire nous avons donc évalué l'influence de différents paramètres tels que la concentration des réactifs de départ, la température de calcination et le ratio Mo/Fe. Le tableau 2 récapitule l'ensemble de ces résultats. Nous pouvons voir qu'au terme de ces divers essais nous avons été capables de reproduire le catalyseur industriel (47 % de rendement en DMM pour notre meilleur catalyseur contre 50 % pour le catalyseur industriel). L'influence de plusieurs autres paramètres (augmentation de l'aire spécifique, variation de la concentration en molybdène dans la solution initiale, etc.) est en cours d'évaluation afin d'essayer de dépasser ces valeurs de productivité.

TABLEAU 2

Résultats de l'oxydation catalytique du méthanol sur des catalyseurs de type FeMo en fonction du ratio Mo/Fe, de la concentration initiale de la solution de fer et de la température de calcination (MeOH/O₂/He = 40/8.8/51.2)

Results of catalytic oxidation of methanol over FeMo catalysts as a function of the molar ratio Mo/Fe, the initial concentration of the iron solution and the calcination temperature (MeOH/O₂/He = 40/8.8/51.2)

Catalyseur				DMM	
Catalyseur	Mo/Fe	[Fe] (%)	T _{calci} (°C)	T (°C)	R _{max} (%)
1	2	10	430	280	47
2	2	5	430	280	18
3	2	15	430	280	19
4	1.5	10	430	280	17
5	1.5	10	330	280	27
6	2	10	330	281	35
7	2.5	10	330	260	17
8	2.5	10	430	270	10
9		Industriel		280	50

2.2.3 Test de stabilité

Bien que la stabilité au cours du temps du catalyseur FeMo utilisé pour la synthèse de F ne soit plus à démontrer, un test de stabilité du catalyseur sous flux réactionnel pour la synthèse de DMM a été effectué à l'échelle du laboratoire à 250°C, température à laquelle la sélectivité en DMM est maximale sur notre catalyseur présentant les meilleurs rendements (catalyseur #1 du tableau 2). Comme nous pouvons le

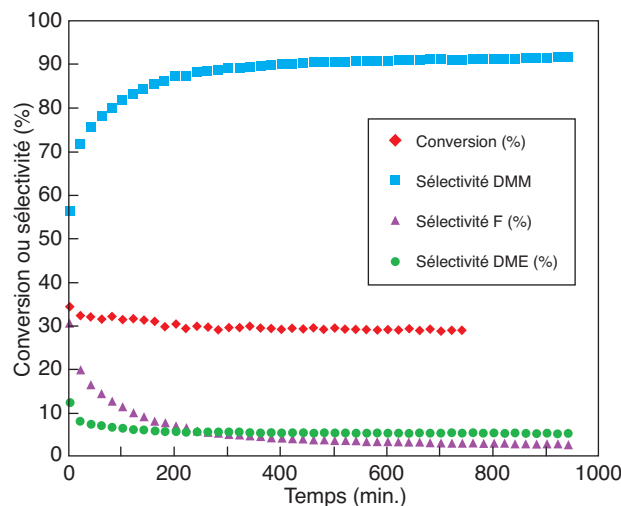


Figure 11

Évolution de la conversion et des sélectivités en fonction du temps sur le catalyseur #1 du tableau 2.

Evolution of conversion and selectivities as a function of time ($T = 250^{\circ}\text{C}$ - $GHSV = 22 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) with the catalyst #1 of Table 2.

constater sur la figure 11, la conversion en méthanol atteint rapidement 30 % et reste très stable, tandis que la sélectivité en DMM n'atteint sa valeur maximale de 93 % qu'après 5 heures sous flux puis se stabilise également.

Cette mise en régime du catalyseur s'accompagne dans le même temps de la diminution de la sélectivité en F. Ceci peut s'expliquer par le fait que la formation du F engendre une réduction du catalyseur (essentiellement par un changement de degré d'oxydation du molybdène +VI \rightarrow +V). Cette réduction induit le caractère acide (Lewis) au catalyseur nécessaire à la formation du DMM. Comme cela a été montré précédemment [26], le fait que le molybdène se réduise exclusivement en Mo^{+V} et que la réaction d'oxydation du méthanol en formol nécessite l'échange de deux électrons, cela implique la présence de liaisons Mo-O-Mo, ce qui est en parfait accord avec la structure cristallographique de Fe₂(MoO₄)₃. La composition du gaz, riche en méthanol facilite statistiquement la rencontre d'un formaldéhyde adsorbé avec deux molécules de méthanol.

La régénération des sites actifs basés sur le molybdène se fait soit directement par l'oxygène présent dans le mélange réactionnel, soit via la réduction du fer du degré +III à +II, qui sera oxydé via le dioxygène.

D'après la figure 11, la synthèse de DMM est accompagnée par la formation d'eau en quantités non négligeables (2 molécules d'eau pour une molécule de DMM). Expérimentalement, nous avons remarqué que la sélectivité en DMM diminue lorsque que la conversion augmente et que donc la quantité d'eau formée est d'autant plus importante. La présence d'eau

pourrait donc avoir un effet négatif sur la sélectivité en DMM, au travers de la loi de Le Chatelier. Ainsi, un test à 250°C où une partie de la fraction molaire d'alimentation en hélium a été remplacé par de l'eau ($F_{H_2O, \text{entrée}} = 20\%$ du flux molaire total) a été réalisé. Le tableau 3 présente les résultats ainsi obtenus et les compare aux résultats précédents en alimentation dite "sèche".

TABLEAU 3

Comparaison des résultats catalytiques entre une alimentation "sèche" et "humide" ($F_{H_2O, \text{entrée}} = 20\%$ du flux molaire total) sur le catalyseur #1 du tableau

Comparison of catalytic performances of catalyst #1 of Table 2 results between "dry" and "humid" feed ($F_{H_2O, \text{inlet}} = 20\%$ of the total molar flow). ($T = 250^\circ\text{C}$ - $GHSV = 22 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)

	Conversion (%)	Sélectivité en équivalents carbone (mol.%)					
		DMM	F	DME	MF	CO	CO ₂
Alim. "sèche"	30	94.3	0.1	4.9	0.6	0.0	0.0
Alim. "humide"	20.1	16.9	51.9	31.2	0.0	0.0	0.0

Comme nous l'avons vu précédemment sur la figure 11, à 250°C, le catalyseur présente une conversion d'environ 30 % et une sélectivité en DMM de presque 95 %. Dès lors que nous introduisons de l'eau dans le flux réactionnel les sélectivités changent drastiquement au profit de la formation de formol et de DME. Le principe de Le Chatelier peut expliquer ce changement d'équilibre entre DMM et F. Par contre, la forte augmentation de sélectivité du DME implique un changement d'acidité de surface du catalyseur induit par le remplacement de l'acidité de Lewis par de l'acidité de Brønsted apportée par l'ajout d'eau. Le retour à une alimentation "sèche" permet de revenir instantanément à une activité similaire à celle enregistrée avant ajout d'eau.

CONCLUSION

Notre étude, qui portait sur l'oxydation ménagée du méthanol en diméthoxyméthane, nous a permis de mettre en évidence la forte activité d'un catalyseur industriel à base d'oxyde de molybdène et de fer, généralement utilisé pour transformer sélectivement le méthanol en formaldéhyde. Nous avons obtenu les plus forts rendements jamais publiés dans la littérature ($4.6 \text{ kg}_{\text{DMM}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$) à une conversion de méthanol de l'ordre de 56 % et une sélectivité en DMM d'environ 90 %. Cette découverte est d'autant plus importante qu'elle permettra de transformer les unités actuelles de production de formol en production de DMM en changeant uniquement la composition du gaz en entrée de réacteur.

Par ailleurs, en vue d'optimiser ces catalyseurs, nous sommes également parvenus à synthétiser en laboratoire un catalyseur de composition proche de celle du catalyseur industriel et présentant des activités similaires ainsi qu'une

très bonne tenue en fonction du temps. Afin d'optimiser le catalyseur, un nombre important de paramètres de synthèse mais également des paramètres de mise en régime et de condition de tests feront l'objet d'une prochaine étude.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier N. Pernicone pour les discussions et les conseils prodigués pour l'aboutissement de ce travail ainsi que la Communauté européenne pour son soutien financier (contrat MIRG-CT-2007-046383).

RÉFÉRENCES

- Yang C.C., Lee Y.J. (2009) Preparation of the acidic PVA/MMT nanocomposite polymer membrane for the direct methanol fuel cell (DMFC), *Thin Solid Films* **517**, 4735-4740.
- Gelbard G., Vielfaure-Joly F. (2000) Polynitrogen strong bases as immobilized catalysts for the transesterification of vegetable oils, *C.R. Acad. Sci. II C* **3**, 563-567.
- Lojewska J., Wasilewski J., Terelak K., Lojewski T., Kolodziej A. (2008) *Catal. Commun.* **9**, 9, 1833-1837.
- Doucet C., Germanaud L., Couturier J.L., Dubois J.L.M., Sage J.M. (2008) *EP Pat.* 1914293.
- Dubois J.L. (2006) *WO Pat.* 084993; Watanabe M., Uchida H. (2008) *WO Pat.* 138940.
- Dubois J.L. (2008) *World Pat.* 090294.
- Lambiotte G. (1997) *CH Pat.* 688041.
- Fournier M., Aouissi A., Rocchiccioli-Deltcheff C. (1994) Evidence of (β -MoO₃) formation during thermal treatment of silica-supported 12molybdophosphoric acid catalysts, *Chem. Commun.* 307-308.
- Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., Bettahar M.M., Launay S., Fournier M. (1996) Catalytic Reactivity of 12-Molybdophosphoric Acid Related to Its Thermal Behavior Investigated through IR, Raman, Polarographic, and X-ray Diffraction Studies: A Comparison with 12-Molybdosilicic Acid, *J. Catal.* **164**, 16-27.
- Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., Launay S., Fournier M. (1996) Silica-supported 12-molybdophosphoric acid catalysts: Influence of the thermal treatments and of the Mo contents on their behavior, from IR, Raman, X-ray diffraction studies, and catalytic reactivity in the methanol oxidation, *J. Mol. Catal. A* **114**, 331-342.
- Briand L.E., Jehng J.M., Cornaglia L., Hirt A.M., Wachs I.E. (2003) Quantitative determination of the number of surface active sites and the turnover frequency for methanol oxidation over bulk metal vanadates, *Catal. Today* **78**, 1-4, 257-268.
- Liu H., Iglesia E. (2003) Selective One-Step Synthesis of Dimethoxymethane via Methanol or Dimethyl Ether Oxidation on $H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO_4$ Keggin Structures, *J. Phys. Chem. B* **107**, 10840-10847.
- Liu H., Iglesia E. (2005) Selective Oxidation of Methanol and Ethanol on Supported Ruthenium Oxide Clusters at Low Temperatures, *J. Phys. Chem. B* **109**, 2155-2163.
- Fu Y., Shen J. (2007) Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane under mild conditions over V₂O₅/TiO₂ with enhanced surface acidity, *Chem. Commun.* 2172-2175.
- Shannon I.J., Maschmeyer T., Oldroyd R.D., Sankar G., Thomas J.M., Pernot H., Baalikhjian J.P., Che M. (1998) Metallocene-derived, isolated Mo^{VI} active centres on mesoporous silica for the catalytic dehydrogenation of methanol, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 1495-1500.

- 16 Yuan Y., Liu H., Imoto H., Shido T., Iwasawa Y. (2000) Selective Synthesis of Methylal from Methanol on a New Crystalline SbRe_2O_6 Catalyst, *Chem. Lett.* **29**, 6, 674-681.
- 17 Yuan Y., Liu H., Imoto H., Shido T., Iwasawa Y. (2000) Performance and Characterization of a New Crystalline SbRe_2O_6 Catalyst for Selective Oxidation of Methanol to Methylal, *J. Catal.* **195**, 51-61.
- 18 Iwasawa Y., Yuan Y., Shido T., Nobuhiro N. (2001) *US Pat.* 1132366.
- 19 Iwasawa Y., En Y., Takafumi S. (2000) *Jpn Pat.* 2000-177972.
- 20 Liu H., Shido T., Iwasawa Y. (2000) Selective ammoxidation of isobutane on a crystalline SbRe_2O_6 catalyst, *Chem. Commun.* 1881-1882.
- 21 Yuan Y., Iwasawa Y. (2002) Performance and Characterization of Supported Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Methylal, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4441-4449.
- 22 Royer S., Sécordel X., Brandhorst M., Dumeignil F., Cristol S., Dujardin C., Capron M., Payen E., Dubois J.L. (2008) Amorphous oxide as a novel efficient catalyst for direct selective oxidation of methanol to dimethoxymethane, *Chem. Comm.* 865-867.
- 23 Pernicone N. (1974) $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ catalysts for methanol oxidation, *J. Less Common Metals* **36**, 289-297.
- 24 Pernicone N., Lazzerin F., Liberti G., Lanzavecchia G. (1969) On the mechanism of CH_3OH oxidation to CH_2O over $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ catalyst, *J. Catal.* **14**, 293-302.
- 25 Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319.
- 26 Söderhjelm E., House M.P., Cruise N., Holmberg J., Bowker M., Bovin J.O., Anderson A. (2008) On the synergy effect in $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ catalysts for methanol oxydation to formaldehyde, *Topic Catal.* **50**, 145-155.
- 27 Bourgeois Y. (1994) Formaldéhyde, *Techniques de l'Ingénieur J 6*, 340-341.
- 28 Brandhorst M., Cristol S., Capron M., Dujardin C., Vezin H., Lebourdon G., Payen E. (2006) Catalytic Oxidation of methanol on $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ catalyst: an EPR and Raman/Infrared Operando spectroscopies study, *Catal. Today* **113**, 1-2, 34-39.

Manuscrit final reçu en novembre 2009
Publié en ligne en septembre 2010

Copyright © 2010 IFP Energies nouvelles

Permission to make digital or hard copies of part or all of this work for personal or classroom use is granted without fee provided that copies are not made or distributed for profit or commercial advantage and that copies bear this notice and the full citation on the first page. Copyrights for components of this work owned by others than IFP Energies nouvelles must be honored. Abstracting with credit is permitted. To copy otherwise, to republish, to post on servers, or to redistribute to lists, requires prior specific permission and/or a fee: Request permission from Documentation, IFP Energies nouvelles, fax. +33 1 47 52 70 78, or revueogst@ifpenergiesnouvelles.fr.