

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 23673

(54)

Procédé de préparation de phtalonitriles.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 121/56, 120/14.

(22)

Date de dépôt..... 24 septembre 1979.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71)

Déposant : INSTITUT NEFTEKHIMICHESKIKH PROTSESSOV IMENI AKADEMIKA Ju. G. MA-MEDALIEVA AKADEMII NAUK AZERBAIDZHANKOI SSR.

(72)

Invention de : R. G. K. O. Rizaev, M. M. O. Mirataev, V. E. Sheinin, Z. J. K. Magerramova, J. N. Litvishkov, S. G. K. G. Zade, T. S. O. Farzullaev et N. M. K. Iliasova.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

1.

La présente invention concerne la préparation de dinitriles aromatiques et, plus précisément, un procédé de préparation de phthalonitriles.

Les phthalonitriles sont utilisés dans la production
5 des fibres polyamide et polyester à haute résistance à la chaleur, des masses plastiques xylylène-diisocyanates de type nouveau, des colorants phthalocyaniques ainsi que pour l'obtention des acides téréphtalique et isophtalique et d'autres matériaux possédant des propriétés de valeur.

10 On connaît actuellement un procédé d'obtention des phthalonitriles par ammonolyse oxydante du xylène en présence d'un catalyseur constitué par les oxydes de vanadium et de molybdène appliqués sur l'alumine, activés avec des composés contenant du cérium, du manganèse, de l'étain, du bismuth,
15 de l'antimoine, du titane, du lithium, du sodium et du potassium (à raison de 0,1 à 50% du poids total du vanadium et du molybdène).

En faisant passer sur le catalyseur un mélange contenant 0,77% en poids de para-xylène, 7,22% en poids
20 d'ammoniac et 92,05% en poids d'air, avec une durée de contact de 0,77 s et à une température de 460°C, on atteint un rendement maximal en téréphtalonitrile égal à 95,4% en poids, en isophtalonitrile égal à 85% en poids, en ortho-phthalonitrile égal à 80% en poids en calculant par rapport
25 au xylène admis.

Dans les conditions indiquées la productivité du catalyseur en téréphtalonitrile représente 72,4 grammes par litre de catalyseur par heure, et en isophtalonitrile, 60 grammes par litre de catalyseur par heure (cf. brevet
30 des Etats-Unis d'Amérique n° 3870743).

On connaît un procédé d'obtention du téréphtalonitrile par ammonolyse oxydante du para-xylène, suivie d'un recyclage de l'hydrocarbure initial non entré en réaction, et des nitriles intermédiaires en présence d'un catalyseur
35 constitué par 1,3% en poids de V_2O_5 et par 8,1% en poids de Sb_2O_3 appliqués sur l'alumine. Le taux de conversion du para-xylène passe à une température de 454°C et à une vitesse volumétrique de 1100 h^{-1} est de 50%, la sélectivité vis à vis du téréphtalonitrile étant égale à 33% en mole.

2.

La productivité du catalyseur en téréphtalonitrile dans les conditions indiquées est de 62 grammes par litre de catalyseur par heure. (cf. brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3497545).

5 Les auteurs d'une autre invention, en utilisant le même catalyseur (1,3% en poids de V_2O_5 et 8,1% en poids de Sb_2O_3) après son contact avec le para-xylène, l'air, l'ammoniac et la vapeur d'eau (1,5:82,5:6,0:10% en volume) ont obtenu le téréphtalonitrile avec une sélectivité environ
10 égale à 80% en mole, le taux de conversion du para-xylène étant de 100% (cf. brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3393220).

Les chercheurs français ont étudié la réaction de l'ammonolyse oxydante du para-xylène en présence des catalyseurs constitués par V_2O_5 , V - Mo, Ti - Mo et Sn - Mo.
15 Le rendement maximal en téréphtalonitrile (79% en poids) a été atteint en utilisant à titre de catalyseur l'oxyde de vanadium. La température a été maintenue dans les limites comprises entre 415 et 460°C, le rapport en mole para-xylène
20 /ammoniac/air était égal à 1/10/100 ("Bull.Soc.Chim.France", 1975 n° 11-12, 2617-2621).

On connaît encore un procédé d'obtention du téréphtalonitrile par ammonolyse oxydante du para-xylène ou du diéthylbenzène dans le lit fixe ou fluidisé d'un catalyseur
25 composé des oxydes de chrome, de bore, de phosphore (rapport atomique des éléments I:(0,5-2):(0,1-1,2):(0,01-0,3) appliqués sur du silicagel. En faisant passer au-dessus dudit catalyseur un mélange de 1,2% en vol. de para-xylène, de 9,6% en vol. d'ammoniac et de 80,2% en vol. d'air à une
30 température de 305°C, avec une durée de contact de 6 s, la teneur des produits de réaction en téréphtalonitrile constitue 85,2% en vol. La productivité du catalyseur en téréphtalonitrile est de 14 grammes par litre de catalyseur par heure.

35 On connaît également un procédé d'obtention de téréphtalonitrile par ammonolyse oxydante du para-xylène à une température de 360°C et avec une durée de contact de 6 s., en présence d'un catalyseur constitué par l'oxyde de vanadium précipité sur de l'alumine. Le rendement en

3.

téréphtalonitrile est de 70% en poids (cf. brevet G.B. n° 796765).

L'inconvénient majeur des procédés décrits tient à un rendement insuffisamment élevé en produit visé ainsi qu'à une faible productivité du catalyseur.

On connaît encore un procédé d'obtention des phtalonitriles par ammonolyse oxydante du xylène. Le processus s'effectue à une température de 340 à 480°C, à un rapport molaire xylène : ammoniac : oxygène de l'air égal à 1 : 7 : 20, avec une durée de contact de 0,6 à 7 s, en présence d'un catalyseur contenant 21% en poids d'oxyde d'antimoine, 3,2% en poids d'oxyde de bismuth, 5% en poids d'oxyde de vanadium ou d'oxyde de molybdène déposés sur de l'alumine. Dans ces conditions la sélectivité du téréphtalonitrile représente 93% en mole, la productivité du catalyseur en téréphtalonitrile étant égale à 67 grammes par litre de catalyseur par heure et en isophtalonitrile et en orthophtalonitrile, à 57 grammes de catalyseur par litre par heure.

L'inconvénient du procédé mentionné est une faible productivité du catalyseur et un rendement insuffisamment élevé en produit visé.

Le but de la présente invention est d'éliminer les inconvénients indiqués.

Le but de l'invention proposée est d'augmenter la productivité du catalyseur et le rendement en produit visé.

Conformément à ce but on s'est proposé de mettre au point un procédé d'obtention des phtalonitriles, en sélectionnant un catalyseur approprié, qui permettrait d'augmenter le rendement en produit visé ainsi que le rendement par unité de volume du catalyseur.

Selon la présente invention dans le procédé de préparation des phtalonitriles par ammonolyse oxydante du xylène à une température de 340 à 480°C en présence d'un catalyseur contenant les oxydes de bismuth, d'antimoine, de vanadium ou de molybdène déposés sur un support inerte, suivant l'invention, on utilise un catalyseur contenant en plus de l'oxyde de fer, le rapport des constituants étant le suivant (% en poids) :

4.

	oxyde d'antimoine	1 à 25
	oxyde de bismuth	1 à 20
	oxyde de vanadium ou	
	oxyde de molybdène	0,2 à 15
5	oxyde de fer	0,1 à 25
	support complément à	100.

Il est avantageux, pour augmenter le rendement en produit visé, d'employer un catalyseur de composition suivante (% en poids) :

10	oxyde d'antimoine	11 à 15
	oxyde de bismuth	1,0 à 4,0
	oxyde de vanadium ou	
	de molybdène	2,0 à 6,0
	oxyde de fer	1,0 à 2,5
15	support le complément à	100.

Il est avantageux d'utiliser à titre de support dans le catalyseur indiqué du silicagel ou de l'alumine.

Le procédé de préparation des phtalonitriles se réalise de préférence comme suit. On fait passer sur un réacteur avec un lit fluidisé ou fixe du catalyseur un mélange de xylène, d'ammoniac et d'oxygène pris dans un rapport molaire de 1:7-40:4-14, respectivement, à une température de 340 à 480°C avec une durée de contact de 0,1 à 6sec.

Le mélange gaz-vapeur après le réacteur est condensé avec isolement subséquent des phtalonitriles.

Le catalyseur est préparé comme suit : on ajoute à une solution acide de nitrate de bismuth à une température de 30 à 40°C sous un brassage continu les quantités correspondantes de sels solubles d'antimoine, de bismuth, de fer, de vanadium ou de molybdène, ensuite on porte la solution à 80-90°C et on ajoute un support. On maintient la solution à la température indiquée 5-6 heures, ensuite on réduit par évaporation le volume de la solution.

On dessèche la masse obtenue à une température de 150 à 200°C pendant 10 à 12 heures, puis on la calcine dans un courant d'air ou de gaz inerte à une température de 400 à 600°C pendant 6-8 heures. Il en résulte un catalyseur constitué par un mélange d'oxydes d'antimoine, de bismuth, de fer, de vanadium ou de molybdène appliqués sur le support.

5.

Exemple 1

Dans un réacteur de 1 m d'hauteur et de 40 mm de diamètre on place un catalyseur contenant 13% en poids de Sb_2O_3 , 4% en poids de Bi_2O_3 , 3% en poids de V_2O_5 , 1,5% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 900°C. On fait passer sur la couche du catalyseur 8,6 g de para-xylène à une température de 400°C, à un rapport molaire para-xylène : ammoniac : oxygène de 1:7:7 avec une durée de contact de 0,4 sec.

On obtient 9,9 g de téréphtalonitrile.
La sélectivité est de 96 % en mole.

Exemple 2

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 420°C, avec un rapport para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:40:4, avec une durée de contact de 0,6 sec sur un catalyseur contenant 11% en poids de Sb_2O_3 , 4% en poids de Bi_2O_3 , 3% en poids de V_2O_5 , 1,5% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 1000°C.

On obtient 9,5 g de téréphtalonitrile.
Sélectivité : 92% en mole.

Exemple 3

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 420°C, avec un rapport molaire para-xylène;ammoniac :oxygène de 1:7:9, avec une durée de contact de 0,3 sec sur un catalyseur contenant 13% en poids de Sb_2O_3 , 4% en poids de Bi_2O_3 , 3% en poids de V_2O_5 , 2,5% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 900°C.

On obtient 10 g de téréphtalonitrile.
Sélectivité : 98% en mole.

30 Exemple 4

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 450°C, avec un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:7:5,5 avec une durée de contact de 0,5 sec.

Le catalyseur contient 15% en poids de Sb_2O_3 , 2% en poids de Bi_2O_3 , 2% en poids de V_2O_5 , 2,5% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur du silicagel calciné à une température de 600°C.

On obtient 9,1 g de téréphtalonitrile.
Sélectivité : 88% en mole.

6.

Exemple 5

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 420°C avec un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:7:7, le temps de contact étant de 0,4 sec, sur un catalyseur renfermant 13% en poids de Sb_2O_3 , 4% en poids de Bi_2O_3 , 3% en poids de V_2O_5 , 1,0% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur du silicagel calciné à une température de 800°C.

On obtient 9,5 g de téréphtalonitrile.

Sélectivité : 92% en mole.

10 Exemple 6

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 420°C, à un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:8:7 ; le temps de contact étant de 0,4 sec., sur un catalyseur contenant 13% en poids de Sb_2O_3 , 1% en poids de Bi_2O_3 , 3% en poids de V_2O_5 , 2,5% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 1300°C.

On obtient 9,3 g de téréphtalonitrile.

Sélectivité : 90,5% en mole.

20 Exemple 7

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 420°C, avec un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:8:7, le temps de contact étant de 0,4 sec, sur un catalyseur contenant 11% en poids de Sb_2O_3 , 3% en poids de Bi_2O_3 , 6% en poids de V_2O_5 , 1,5% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 1000°C.

On obtient 9,63 g de téréphtalonitrile.

Sélectivité : 93,5 % en mole.

Exemple 8

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 420°C avec un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:10:4, le temps de contact étant de 2 sec, sur un catalyseur contenant 1% en poids de Sb_2O_3 , 20% en poids de Bi_2O_3 , 15% en poids de V_2O_5 , 25% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 1300°C.

On obtient 4,75 g de téréphtalonitrile.

Sélectivité : 46% en mole.

Exemple 9

7.

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 480°C, avec un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:10:14, le temps de contact étant de 0,1 sec., sur un catalyseur contenant 25% en poids de Sb_2O_3 , 1% en poids de Bi_2O_3 , 0,2% en poids de V_2O_5 , 0,1% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur du silicagel calciné à une température de 600°C.

On obtient 3,3 g de téréphtalonitrile.

Sélectivité : 32,8% en mole.

10 Exemple 10

On fait passer 8,6 g de méta-xylène à une température de 400°C, avec un rapport molaire méta-xylène:ammoniac:oxygène de 1:10:8, le temps de contact étant de 0,5 sec., sur un catalyseur constitué par 13% en poids de Sb_2O_3 , 4% en poids de Bi_2O_3 , 3% en poids de V_2O_5 , 0,5% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 900°C.

On obtient 9,5 g d'isophtalonitrile.

Sélectivité : 92 % en mole.

20 Exemple 11

On fait passer 8,6 g de méta-xylène à une température de 340°C, avec un rapport molaire méta-xylène:ammoniac:oxygène de 1:8:7, le temps de contact étant de 4,5 sec., sur un catalyseur contenant 15% en poids de Sb_2O_3 , 7% en poids de Bi_2O_3 , 20% en poids de V_2O_5 , 1% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur du silicagel calciné à une température de 900°C.

On obtient 4,6 g d'isophtalonitrile.

Sélectivité : 44 % en mole.

Exemple 12

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 400°C, avec un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:10:7, le temps de contact étant de 1 sec, sur un catalyseur contenant 10% en poids de Sb_2O_3 , 3% en poids de Bi_2O_3 , 5% en poids de MoO_3 , 1,4% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 900°C.

On obtient 9,95 g de téréphtalonitrile.

Sélectivité : 97 % en mole.

Exemple 13

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une tempéra-

8.

ture de 340°C avec un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:10:6, le temps de contact étant de 6 sec, sur un catalyseur contenant 25% en poids de Sb_2O_3 , 1% en poids de Bi_2O_3 , 15% en poids de MoO_3 , 0,1% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 1300°C.

On obtient 4,9 g de téréphtalonitrile.

Sélectivité : 47 % en mole.

Exemple 14

On fait passer 8,6 g de para-xylène à une température de 480°C, avec un rapport molaire para-xylène:ammoniac:oxygène de 1:15:5, le temps de contact étant égal à 0,2 sec, sur un catalyseur contenant 1% en poids de Sb_2O_3 , 20 % en poids de Bi_2O_3 , 2% en poids de MoO_3 , 25% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur du silicagel calciné à une température de 1300°C.

On obtient 3,2 g de téréphtalonitrile.

Sélectivité : 31 % en mole.

Exemple 15

On fait passer 8,6 g de méta-xylène à une température de 420°C, avec un rapport molaire méta-xylène:ammoniac:oxygène de 1:12:6, le temps de contact étant de 0,8 sec, sur un catalyseur contenant 10% en poids de Sb_2O_3 , 2% en poids de Bi_2O_3 , 6% en poids de MoO_3 , 0,5 % en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à 900°C.

On obtient 9,6 g d'isophtalonitrile.

Sélectivité : 93 % en mole.

Exemple 16

On fait passer 8,6 g de méta-xylol à une température de 480°C, avec un rapport molaire méta-xylène:ammoniac:oxygène de 1:17:8, le temps de contact étant de 1,5 sec, sur un catalyseur renfermant 1% en poids de Sb_2O_3 , 20% en poids de Bi_2O_3 , 2% en poids de V_2O_5 , 25% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur du silicagel calciné à une température de 1000°C.

On obtient 4 grammes d'isophtalonitrile.

Sélectivité : 39 % en mole.

Exemple 17

On fait passer 8,6 g de méta-xylène à une tempéra-

9.

ture de 340°C, avec un rapport molaire méta-xylène:ammoniac:oxygène de 1:10:6, le temps de contact étant de 1 sec., sur un catalyseur constitué de 25% en poids de Sb_2O_3 , 1% en poids de Bi_2O_3 , 15% en poids de MoO_3 , 0,1% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 1300°C.

On obtient 3,1 g d'isophtalonitrile.

Sélectivité : 30,1 % en mole.

Exemple 18

10 On fait passer 8,6 g d'ortho-xylène à une température de 400°C, avec un rapport molaire ortho-xylène:ammoniac:oxygène de 1:25:6, le temps de contact étant de 1 sec., sur un catalyseur contenant 10% en poids de Sb_2O_3 , 2% en poids de Bi_2O_3 , 4% en poids de V_2O_5 , 1% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 900°C.

On obtient 9,5 g d'ortho-phtalonitrile.

Sélectivité : 92 % en mole.

Exemple 19

20 On fait passer 8,6 g d'ortho-xylène à une température de 420°C, avec un rapport molaire ortho-xylène:ammoniac:oxygène de 1:35:6, le temps de contact étant de 2 sec., sur un catalyseur contenant 3% en poids de Sb_2O_3 , 10% en poids de Bi_2O_3 , 14% en poids de V_2O_5 , 6% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur du silicagel calciné à une température de 700°C.

On obtient 9,7 g d'ortho-phtalonitrile.

Sélectivité : 94 % en mole.

Exemple 20

30 On fait passer 8,6 g d'ortho-xylène à une température de 380°C, avec un rapport molaire ortho-xylène:ammoniac:oxygène de 1:15:10, le temps de contact étant de 3 sec., sur un catalyseur contenant 15% en poids de Sb_2O_3 , 7% en poids de Bi_2O_3 , 20% en poids de V_2O_5 , 3% en poids de Fe_2O_3 appliqués sur de l'alumine calcinée à une température de 900°C.

On obtient 4,7 g d'ortho-phtalonitrile.

Sélectivité : 46 % en mole.

10.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation de phtalonitriles par ammonolyse oxydante du xylène à une température de 340 à 480°C en présence d'un catalyseur contenant les oxydes
 5 d'antimoine, de bismuth, de vanadium ou de molybdène appliqués sur un support inerte, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur contenant en plus de l'oxyde de fer, le rapport des constituants étant le suivant (% en poids) :

	oxyde d'antimoine	1 à 25
10	oxyde de bismuth	1 à 20
	oxyde de vanadium ou de	
	molybdène	0,2 à 15
	oxyde de fer	0,1 à 25
	support complément à	100.

15 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur ayant la composition suivante (% en poids) :

	oxyde d'antimoine	11 à 15
	oxyde de bismuth	1,0 à 4,0
20	oxyde de vanadium ou de	
	molybdène	2,0 à 6,0
	oxyde de fer	1,0 à 2,5
	support complément à	100.

25 3.- Procédé suivant les revendications 1, 2, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur contenant à titre de support du silicagel ou de l'alumine.