



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 887.021

Classif. Internat.: C. 7 C

Mis en lecture le: 04 -05- 1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 9 janvier 1981 à 14 h. 50

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.,

5-2, Marunouchi-2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo (Japon),

repr. par l'Office Parete (Fred. Maes) à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé de production en continu
d'alkylbenzaldéhydes,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées au Japon le 10 janvier 1980, n° 1652/80 et le
14 février 1980, n° 16785/80

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 30 janvier 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPÊTEUR

MEMOIRE DESCRIPTIF

à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

pour

"Procédé de production en continu d'alkylbenzaldéhydes"

par

la Société : MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.,

5-2, Marunouchi-2-chome, Chiyoda-ku,

TOKYO (Japon).

Priorité de deux demandes de brevets déposées au Japon, les
10 janvier 1980, sous le N° 1652/80 et 14 février 1980, sous
le N° 16785/80.

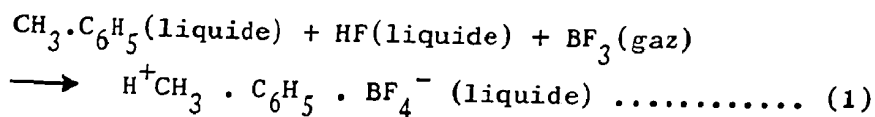
8

La présente invention concerne un procédé pour la production en continu d'alkylbenzaldéhydes par formylation d'alkylbenzènes avec de l'oxyde de carbone, qui sera désigné ci-après par le symbole "CO", en présence d'un complexe de fluorure d'hydrogène/trifluorure de bore, que l'on désignera ci-après par le symbole "HF-BF₃"; plus particulièrement, l'invention concerne un procédé pour la production en continu d'alkylbenzaldéhydes en complexant des alkylbenzènes au moyen de HF-BF₃ et en procédant à une formylation avec CO, ces étapes étant effectuées successivement dans un seul et même réacteur.

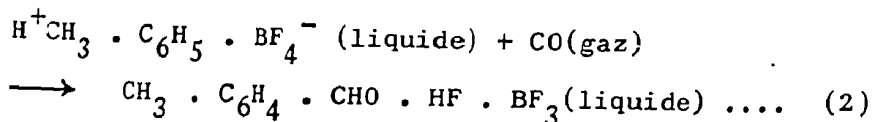
D'après le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.485.237, on sait que l'on peut obtenir des aldéhydes aromatiques tels que le paratolualdéhyde, etc., à partir d'hydrocarbures aromatiques tels que le toluène, etc., par réaction avec CO en présence de HF-BF₃ et cette réaction est considérée comme une modification de la réaction de Gattermann-Koch dans laquelle on utilise, comme catalyseur, un complexe de chlorure d'hydrogène/chlorure d'aluminium, etc. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.485.237, on décrit une réaction en discontinu dans laquelle la pression de CO est à ce point élevée que le procédé lui-même pose divers problèmes à l'échelle industrielle.

Depuis lors, des perfectionnements ont été apportés aux procédés et l'on est parvenu à effectuer une réaction en continu en choisissant un rapport entre l'hydrocarbure chargé et le catalyseur lors de la réaction, etc. (publication de brevet japonais n° 29760/64), le toluène chargé étant préalablement complexé avec HF-BF₃, pour être ensuite transformé en paratolualdéhyde par réaction avec CO, HF-BF₃ étant utilisé en excès par rapport au toluène. La réaction se déroule selon le schéma suivant :

8



[La formation du complexe avec HF-BF₃ a lieu suivant l'équation (1)].



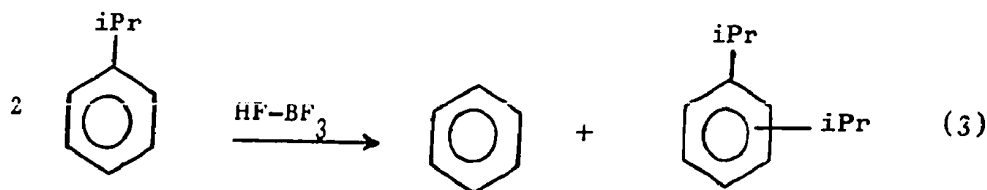
(Formylation suivant équation 2).

Le complexe formé entre HF-BF₃ et le toluène chargé réagit avec CO pour former un aldéhyde aromatique.

Lors de l'étape (1), il se produit une réaction avec le trifluorure de bore gazeux qui sera désigné ci-après par le symbole "BF₃" tandis que, lors de l'étape (2), il se produit une réaction avec le CO gazeux. Ces deux réactions sont des réactions gaz/liquides et la formylation de l'étape (2) exige une plus forte pression que lors de la formation d'un complexe au cours de l'étape (1). Toutefois, ce procédé présente un avantage du fait qu'il n'est pas nécessaire d'introduire une importante quantité de BF₃ gazeux dans le système réactionnel du fait que l'on forme préalablement des complexes de toluène/HF-BF₃.

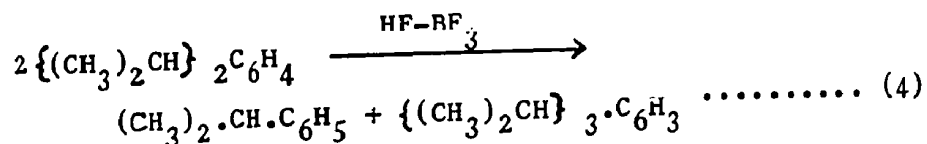
Le HF-BF₃ est un bon catalyseur pour la réaction de formylation et il exerce également une très bonne activité catalytique lors de l'isomérisation, de la dismutation, etc., d'alkylbenzènes simultanément de façon bien connue et comme décrit dans "J. Am. Chem. Soc." 2411 (1953).

Par exemple, le cumène subit une réaction conformément aux équations suivantes :



où iPr représente un groupe isopropyle, puis :

/



La réaction se déroule très rapidement même à une basse température telle que -20°C et il est très difficile de la contrôler.

Dès lors, le procédé décrit dans la publication de brevet japonais n° 29760/64 n'est applicable qu'aux alkylbenzènes qui, en eux-mêmes, sont très stables en présence de HF-BF_3 , par exemple, le toluène.

Des exemples de préparation d'alkylbenzaldéhydes au départ de différents composés aromatiques de charge ont été décrits par Takesaki et al. [Sekiyu Gakkai-shi, volume 20, n° 8, page 654 (1977)] ; selon cette description, lorsqu'on utilise du cumène comme charge, le rendement en aldéhyde est aussi faible que 28%.

La Demanderesse a confirmé qu'en préparant un aldéhyde à partir de cumène comme charge conformément au procédé habituel on ne pouvait également obtenir qu'un faible rendement, tandis que le produit obtenu contient du diisopropyl-benzène, du triisopropylbenzène et leurs produits de formylation, si bien qu'il est très difficile d'isoler le cuminaldéhyde désiré.

Etant donné que la réaction de formylation dans laquelle on utilise HF-BF_3 , se distingue par le rendement en para-isomères des aldéhydes formés, par la vitesse de la réaction, etc., la Demanderesse a consacré tous ses efforts pour l'élaboration d'un procédé pratique et, par conséquent, elle a découvert un procédé de production d'alkylbenzaldéhydes de haute pureté avec un haut rendement à partir des alkylbenzènes qui sont instables en présence de HF-BF_3 , aboutissant ainsi à la présente invention.

f

Suivant le procédé de la présente invention, il est nécessaire de charger continuellement les alkylbenzènes dans un réacteur contenant un mélange réactionnel comprenant du HF-BF_3 et dans lequel on introduit du CO sous une pression partielle d'au moins 5 kg/cm² absolus. De la sorte, on peut éviter les réactions secondaires et la formylation peut se dérouler de manière préférentielle.

Plus spécifiquement, par exemple, on dissout BF_3 dans du fluorure d'hydrogène froid dans un réacteur et l'on introduit du CO au moins sous la pression spécifique, pour l'y mélanger et l'y dissoudre par agitation, etc. Le fluorure d'hydrogène sera désigné ci-après par le symbole "HF". Ensuite, on charge progressivement l'alkylbenzène dans le réacteur pour effectuer la réaction. L'alkylbenzène est rapidement transformé en un produit de formylation. Le CO contenu dans le réacteur se consume d'une manière correspondante et, dès lors, il convient de charger constamment du CO dans le réacteur de façon à maintenir ce gaz constamment sous la pression spécifique. Ensuite, on entame l'élimination de la solution réactionnelle hors du réacteur, tandis que l'on commence à charger l'alkylbenzène et le HF-BF_3 correspondant venant du réacteur dans un rapport spécifique, si bien que la réaction peut se dérouler en continu. On peut éviter les réactions secondaires inopportunes et l'on peut assurer un haut rendement en aldéhyde en maintenant la pression partielle de CO dans le réacteur au moins à la valeur de la pression spécifique régnant au cours de la réaction. Ci-après, on décrira en détail les conditions pour la réalisation du procédé de la présente invention.

Afin d'obtenir un bon rendement, la pression partielle de CO dans le réacteur doit être maintenue à au moins 5 kg/cm² absolus, de préférence, à 10 kg/cm² absolus ou plus ; toutefois, une pression partielle supérieure

/

à 30 kg/cm² absolus n'est pas économique et est même superflue. Afin de dissoudre rapidement le CO dans la solution réactionnelle, il convient d'agiter cette dernière afin de mettre le CO en contact intime avec la solution réactionnelle.

Le rapport entre le catalyseur HF-BF₃ et l'alkylbenzène chargés dans le réacteur doit être maintenu à une valeur préférentielle, étant donné que la présence d'un excès de HF-BF₃ par rapport à l'alkylbenzène chargé est un facteur important pour le déroulement de la réaction de formylation au moyen de CO, tandis que des réactions secondaires telles qu'une réaction de dismutation de l'alkylbenzène chargé, etc., sont accélérées par la présence d'une faible quantité de HF-BF₃, une accélération maximale étant susceptible d'être atteinte lorsque le rapport est inférieur au rapport stoechiométrique. Le rapport molaire entre HF et l'alkylbenzène chargé est particulièrement important et il doit être d'au moins 5, de préférence, de 7 ou plus ; toutefois, un rapport molaire supérieur à 15 n'est pas nécessaire. Le rapport molaire entre BF₃ et l'alkylbenzène chargé est d'au moins 0,8, de préférence, de 1,1-2. Les rapports molaires optima de HF et BF₃ vis-à-vis de l'alkylbenzène chargé dépendent légèrement du type de cet alkylbenzène, etc.

La température de la réaction est un facteur indispensable pour éviter les réactions secondaires inopportunes, car la vitesse de formylation par CO n'est pas fortement influencée par la température, alors que des réactions telles que la dismutation, etc., de l'alkylbenzène sont accélérées très sensiblement par la température. Le procédé de la présente invention ne nécessite pas une température extrêmement basse et économiquement désavantageuse, qui était requise jusqu'à présent pour éviter la réaction de formation d'un

§



complexe ou réduire considérablement l'influence de cette réaction ; toutefois, il est préférable d'effectuer la réaction de formylation à basse température afin d'améliorer le rendement.

D'autre part, la réaction de formylation est exothermique et il est souhaitable de l'effectuer à une température aussi élevée que possible afin de faciliter la dissipation de la chaleur hors du réacteur. Dans la pratique, on adopte, comme température réactionnelle, une température maximale tolérable du point de vue rendement. Dès lors, la température de la réaction dépend fortement de la réactivité des réactions secondaires. Lorsqu'on utilise une matière première très sensible à la réaction de dismutation, par exemple, l'isopropylbenzène (cumène), la température réactionnelle optimale se situe entre -10°C et -35°C tandis que, lorsqu'on utilise l'éthylbenzène ou l'orthoxylène comme matière première, la température optimale se situe entre $+5^{\circ}\text{C}$ et -20°C .

Suivant la présente invention, on peut utiliser n'importe quel réacteur pour autant qu'il permette d'assurer un bon contact entre les gaz et les liquides, tout en dissipant la chaleur de la réaction. Par exemple, on peut utiliser un réacteur du type assurant un mélange complet, notamment une cuve d'agitation, un réacteur du type à piston tel qu'un réacteur à conduites ou une combinaison de ces réacteurs. Le temps de séjour dans le réacteur dépend de la nature de ce dernier mais, dans la pratique, on adopte un intervalle de 10 à 100 minutes pour une opération en continu.

Le produit réactionnel peut être séparé de HF-BF_3 contenu dans la solution renfermant ce produit réactionnel et évacuée du réacteur, ce produit étant ensuite récupéré. Par exemple, il est pratique de chauffer la solution du produit réactionnel afin de la décomposer, tout en vaporisant, en

séparant et en utilisant HF-BF_3 avec recyclage. On peut obtenir un produit d'une pureté satisfaisante en séparant, par distillation, le composé n'ayant pas réagi, les produits à point d'ébullition élevé, etc., de l'huile récupérée.

On mentionnera ci-après des matières premières applicables au procédé de la présente invention, de même que les aldéhydes correspondants formés :

<u>Matière première</u>	<u>Aldéhyde correspondant formé</u>
Toluène	4-méthylbenzaldéhyde (para-tolu-aldéhyde)
Ethylbenzène	4-éthylbenzaldéhyde (paraéthylbenzaldéhyde)
o-xylène	3,4-diméthylbenzaldéhyde
m-xylène	2,4-diméthylbenzaldéhyde
Cumène	4-i-propylbenzaldéhyde
Pseudocumène	2,4,5-triméthylbenzaldéhyde
Mesitylène	2,4,6-triméthylbenzaldéhyde
n-butylbenzène	n-butylbenzaldéhyde

Suivant la présente invention, on peut fabriquer, à l'échelle industrielle, le paraéthylbenzaldéhyde, le cuminaldéhyde et d'autres aldéhydes aromatiques. Ces aldéhydes constituent des matières premières intéressantes pour la fabrication des parfums et des produits chimiques organiques. Jusqu'à présent, il a été difficile de les fabriquer à l'échelle industrielle, si bien que la présente invention revêt une importance très grande.

Lorsqu'on effectue la formylation d'un mélange de xylènes en guise d'alkylbenzènes de charge, c'est-à-dire un mélange contenant au moins du m-xylène et/ou de l'o-xylène parmi les quatre isomères de xylène, à savoir l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène et le p-xylène, en présence de HF-BF_3 conformément à la présente invention, on peut obtenir le 2,4-diméthylbenzaldéhyde et/ou le 3,4-diméthylbenzaldéhyde.

8

En même temps, on peut obtenir un mélange de xylènes ne contenant pas du m-xylène et/ou de l'o-xylène ou contenant une très faible quantité de m-xylène et/ou d'o-xylène. Les diméthylbenzaldéhydes formés sont des matières premières utiles pour la synthèse de l'acide trimellitique.

On prépare ensuite l'acide trimellitique par oxydation de pseudocumène, mais cette dernière matière première est assez peu disponible du fait que l'on en demande de plus en plus de grandes quantités dans le domaine des plastifiants résistant à la chaleur, etc. La présente invention fournit une possibilité de production d'acide trimellitique à partir des diméthylbenzaldéhydes formés à partir des xylènes, lesquels existent en grandes quantités et à un faible prix. Les diméthylbenzaldéhydes sont beaucoup plus avantageux que le pseudocumène en ce qui concerne leur réactivité d'oxydation ; par ailleurs, le 2,4-diméthylbenzaldéhyde et le 3,4-diméthylbenzaldéhyde peuvent être obtenus à partir de m-xylène et d'o-xylène en guise d'alkylbenzènes de charge, ces derniers constituant des matières premières disponibles en quantités relativement abondantes et à un faible prix pour les diméthylbenzaldéhydes destinés à la préparation de l'acide trimellitique.

Suivant la présente invention, on peut utiliser un mélange de xylènes de charge plus avantageux, à savoir un mélange de xylènes destiné à la séparation d'isomères de xylène ou un mélange de xylènes intervenant dans l'étape intermédiaire d'un procédé de séparation d'isomères de xylène. En d'autres mots, la présente invention offre un avantage du fait que l'on peut utiliser n'importe quel mélange de xylènes pour autant qu'il contienne une importante quantité de m-xylène et/ou d'o-xylène. En règle générale, quatre isomères aromatiques contenant 8 atomes de carbone (c'est-à-dire l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène et le p-xylène) sont soumis à une formyla-

tion par CO en présence de HF-BF_3 pour former, d'une manière correspondante, le p-éthylbenzaldéhyde, le 3,4-diméthylbenzaldéhyde, le 2,4-diméthylbenzaldéhyde et le 2,5-diméthylbenzaldéhyde. Ces réactions sont des réactions de synthèse se déroulant à des vitesses très élevées, à l'exception de la réaction du p-xylène dont la réactivité est particulièrement faible. Dans ce cas, le rapport molaire dans lequel BF_3 est utilisé vis-à-vis de la somme totale du m-xylène et de l'o-xylène dans le mélange de charge, ne dépasse pas 1,5 et se situe, de préférence, entre 1,2 et 0,3. Lorsqu'on utilise BF_3 en un rapport molaire supérieur à 1,5, l'éthylbenzène et, en partie, le p-xylène éventuellement contenus dans le mélange de charge subissent une formylation. Le p-éthylbenzaldéhyde devant être formé à partir d'éthylbenzène a un point d'ébullition semblable à celui du 2,4-diméthylbenzaldéhyde (point d'ébullition : 231°C pour le premier, 233°C, pour le second), si bien qu'il est difficile de l'en séparer. Dès lors, la contamination par le p-éthylbenzaldéhyde réduit considérablement la valeur de la matière première destinée à la préparation de l'acide trimellitique. Toutefois, lorsque le mélange de charge contient quatre isomères, c'est-à-dire l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène et le p-xylène, les produits obtenus sont uniquement le 3,4-diméthylbenzaldéhyde et le 2,4-diméthylbenzaldéhyde, tandis que l'éthylbenzène et le p-xylène restent sous forme de composés n'ayant pas réagi, sans formylation.

Dans ce cas, on utilise HF dans un rapport molaire de 3-5, de préférence, de 4-6 vis-à-vis de BF_3 , tandis que les autres conditions réactionnelles sont les mêmes que celles déjà décrites précédemment.

On décrira ci-après une forme de réalisation du procédé de la présente invention en se référant à l'unique dessin annexé qui est un schéma de principe d'une forme de réalisation du procédé de la présente invention.

8

Comme le montre cette figure, on charge l'alkylbenzène dans le réacteur 1 par une conduite 3. On charge le CO gazeux dans le réacteur 1 par une conduite 4 munie d'un clapet de réglage de pression 2 de telle sorte que la pression partielle de CO dans le réacteur 1 puisse être maintenue constamment en dessous d'une pression spécifique, c'est-à-dire indirectement de telle sorte que la pression totale régnant dans le réacteur 1 puisse être maintenue constante. Au besoin, le gaz inerte s'accumulant dans le réacteur 1 est purgé vers l'extérieur de ce dernier par une conduite 16. La solution réactionnelle est recyclée au réacteur 1 via un appareil de refroidissement 5 afin de dissiper la chaleur de la réaction et de maintenir la solution réactionnelle à une température constante. La solution réactionnelle est évacuée, via la conduite 8, vers une colonne de décomposition 9 dans laquelle elle est décomposée par chauffage au moyen d'un élément 10 installé au fond de cette colonne, tandis que le HF et le BF_3 dégagés sont séparés au sommet de cette colonne de décomposition. On fait ensuite passer BF_3 et HF à travers un dispositif de refroidissement 12 dans lequel HF est condensé à l'état liquide, tandis que BF_3 reste à l'état gazeux. Le BF_3 gazeux est recyclé au réacteur 1 via la conduite 6 par le compresseur de recyclage 11, tandis que le HF liquide est emmagasiné dans le réservoir 13, pour être ensuite renvoyé au réacteur 1 et via la conduite 7 au moyen de la pompe de recyclage 14. Le rapport dans lequel l'alkylbenzène et le catalyseur HF- BF_3 sont chargés dans le réacteur 1, est maintenu à une valeur spécifique.

L'aldéhyde formé est évacué par le fond de la colonne de décomposition et il est récupéré comme produit de queue par la conduite 15, pour être ensuite acheminé vers un dispo-

g

sitif 17 dans lequel il est lavé au moyen d'un mélange d'alcali et d'eau afin d'éliminer l'acide subsistant en une faible quantité. Ensuite, ce produit de queue est distillé successivement dans des colonnes de distillation 18 et 19. De la sorte, les composés à bas point d'ébullition tels que la matière première n'ayant pas réagi, etc., sont séparés par la conduite 20, les composés à point d'ébullition élevé tels que les produits de dégradation des aldéhydes, etc., sont séparés par la conduite 21 et l'aldéhyde formé est récupéré par la conduite 22.

La présente invention sera décrite en détail par les exemples suivants.

Exemple 1

Comme réacteur de formylation, on utilise un autoclave en acier inoxydable d'une capacité globale de 1 litre et muni d'un agitateur; dans ce réacteur, tout en agitant sous une pression de CO portée à une valeur totale de 20 kg/cm² manométriques, on charge 3 moles de cumène/heure, 30 moles de catalyseur HF/heure et 3,7 moles de catalyseur BF₃/heure. On règle la température de la réaction à une valeur constante de -25°C par refroidissement au moyen de la chemise entourant le réacteur, tandis que l'on évacue continuellement la solution réactionnelle de ce réacteur afin de maintenir un niveau de liquide constant dans ce dernier. Au cours de la réaction, on charge continuellement et sans interruption du CO dans le réacteur via un clapet de réglage de pression de telle sorte que la pression régnant dans ce réacteur puisse être maintenue à une valeur constante. La pression partielle de CO dans le réacteur est maintenue à une valeur constante de 18 kg/cm² absolus au cours de la période pendant laquelle la réaction est statique. Il se forme du p-isopropylbenzaldéhyde avec un rendement de 79%, calculés sur le cumène de charge dans l'huile obtenue en séparant le catalyseur de la solution réac-

8

tionnelle. En en séparant la matière première n'ayant pas réagi, les composés à point d'ébullition élevé, etc., on obtient du cuminaldéhyde d'une pureté de 99%.

Exemples 2 et 3

On effectue la réaction de formylation avec le même cumène de charge et de la même manière qu'à l'exemple 1, avec cette exception que l'on modifie certaines conditions réactionnelles. Les conditions et les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-après conjointement avec les conditions et les résultats de l'exemple 1.

§

TABLEAU 1

Production de p-isopropylbenzaldehyde (cuminaldehyde)

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Conditions réactionnelles			
Pression réactionnelle	20	15	20
Pression partielle de CO	18	12	17
Température réactionnelle	-25	-30	-20
Vitesse de charge			
Cumène	3,0	3,0	3,0
HF	30	30	30
BF ₃	3,7	3,8	3,6
Rapport molaire BF ₃ /cumène	1,23	1,27	1,20
Résultats			
Rendement en aldéhyde #1	79,0	75,0	77,0
Pourcentage de dismutation de la charge #2	10,2	14,0	12,5

*1 : Rendement en cuminaldehyde basé sur le cumène chargé.

*2 : Pourcentage des pertes de cumène dues à la réaction de dismutation, vis-à-vis du cumène de charge.

Exemple comparatif 1

Séparément du réacteur de l'exemple 1, on prévoit un réacteur de formation de complexes d'une capacité globale de 0,5 litre, dans lequel on prépare préalablement une solution complexe de cumène, de HF et de BF_3 à une température de -25°C , cette solution complexe étant ensuite envoyée vers le réacteur de formylation de l'exemple 1 dans lequel la formylation est ensuite effectuée de la même manière et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1.

Le rendement en cuminaldéhyde, basé sur le cumène de charge, est de 27%, tandis que 60% du cumène de charge subissent une dismutation avec formation d'une importante quantité de benzène, de diisopropylbenzène, de triisopropylbenzène et de leurs produits de formylation. Il est difficile de récupérer le cuminaldéhyde du mélange.

Exemples 4, 5 et 6

On prépare du p-éthylbenzaldéhyde à partir d'éthylbenzène de la même manière qu'à l'exemple 1. Les conditions réactionnelles et les résultats obtenus sont repris dans le tableau 2. L'éthylbenzaldéhyde formé peut être isolé aisément et il contient environ 1,5% d'o-éthylbenzaldéhyde.

9

TABLEAU 2

Production d'éthylbenzaldéhyde

	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
Conditions réactionnelles			
Pression réactionnelle	15	10	15
Pression partielle de CO	13	8	12
Température réactionnelle	0	0	5
Vitesse de charge			
Ethylbenzène	5,0	5,0	4,0
HF	35,0	35,0	36,0
BF ₃	5,8	5,5	4,4
Rapport molaire BF ₃ /éthylbenzène	1,16	1,10	1,10
Résultats			
Rendement en éthylbenzaldéhyde	68,0	65,0	78,0
Pourcentage de dismutation de la charge	2,0	3,0	1,5

1000000

Exemple comparatif 2

On prépare préalablement un complexe d'éthylbenzène avec HF-BF_3 de la même manière qu'à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que la température de formation du complexe est de 0°C , tandis que le complexe ainsi obtenu est ensuite soumis à une formylation de la même manière et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 4. On constate que 50% de l'éthylbenzène de charge subissent une dismutation, tandis que le rendement en éthylbenzaldéhyde, basé sur l'éthylbenzène de charge, n'est que de 40%.

Exemples 7 et 8

On prépare le 3,4-diméthylbenzaldéhyde à partir d'o-xylène de la même manière qu'à l'exemple 1. Les conditions réactionnelles et les résultats obtenus sont repris dans le tableau 3.

8

TABLEAU 3

Production de 3,4-diméthylbenzaldéhyde

	Exemple 7	Exemple 8
Conditions réactionnelles		
Pression réactionnelle	15	10
Pression partielle de CO	15	10
Température réactionnelle	0	0
Vitesse de charge		
o-xylène	5,0	5,0
HF	30,0	35,0
BF ₃	6,0	5,5
Rapport molaire BF ₃ /o-xylène	1,20	1,10
Résultats		
Rendement en aldéhyde #3	78,0	82,0
Sélectivité #4	99,0	99,0

#3 : Rendement en diméthylbenzaldéhyde basé sur l'1-o-xylène de charge.

#4 : Pourcentage d'isomère 3,4 dans les diméthylbenzaldéhydes.

Exemple comparatif 3

On forme préalablement un complexe d'o-xylène avec HF-BF_3 , puis on soumet le complexe ainsi obtenu à une formylation de la même manière et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 7. Lors de la réaction de formation du complexe, l'o-xylène subit une isomérisation en m-xylène, tandis que le produit de formylation du m-xylène, à savoir le 2,4-diméthylbenzaldéhyde, est inévitablement contenu en une proportion considérable dans le produit formé.

Exemples 9-13

On soumet un mélange de xylènes à une formylation dans un réacteur d'une capacité globale de 2 litres et de la même manière qu'à l'exemple 1. Les xylènes n'ayant pas réagi et les produits ayant subi la formylation sont séparés aisément. La composition de la charge, les conditions réactionnelles et les résultats obtenus sont repris dans le tableau 4.

9

TABLEAU 4

Charge	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12	Exemple 13
	Xylène mixte	Xylène mixte	Mélange de xylènes provenant de l'étape intermédiaire de séparation de xylènes (I)	Mélange de xylènes provenant de l'étape intermédiaire de séparation de xylènes (II)	Mélange de xylènes provenant de l'étape intermédiaire de séparation de xylènes (III)
Composition de la charge (% molaires)					
Hydrocarbure non aromatique	0,5	0,5	14,1	0	1,0
Ethylbenzène	19,9	19,9	16,5	0	32,0
o-xylène	19,1	19,1	15,6	0	31,5
m-xylène	40,7	40,7	36,7	80,0	0
p-xylène	19,8	19,8	17,1	20,0	35,5
Conditions réactionnelles					
Rapport molaire catalyseur BF_3 /(m-xylène + o-xylène)	0,50	1,0	0,9	1,2	0,8
BF_3/HF	0,23	0,23	0,21	0,25	0,20
Température réactionnelle (°C)	0	-5	-5	0	-15
Pression réactionnelle (kg/cm ² manométriques)	15	15	15	15	20
Pression partielle de CO (pression absolue)	15	15	15	14	15

TABLEAU 4 (suite)

Résultats (% molaires)	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12	Exemple 13
Hydrocarbure non aromatique	0,5	0,5	14,1	0	1,0
Ethylbenzène	19,8	19,7	16,3	0	31,4
o-xylène	16,6	8,6	10,0	0	18,4
m-xylène	25,6	9,2	12,6	21,2	0
p-xylène	19,6	19,3	16,6	19,8	34,2
Ethylbenzaldéhyde	0,1	0,2	0,2	0	0,6
3,4-diméthylbenzaldéhyde	2,5	10,5	5,5	0	13,0
2,4-diméthylbenzaldéhyde	15,1	31,3	24,0	58,5	0
2,5-diméthylbenzaldéhyde	0,2	0,5	0,5	0,2	1,3
Autres diméthylbenzaldéhydes	Traces	0,2	0,2	0,3	0,1

2

2

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production en continu d'alkylbenzaldéhydes par formylation d'alkylbenzènes avec de l'oxyde de carbone en présence d'un complexe de fluorure d'hydrogène/trifluorure de bore, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire, dans un réacteur, un alkylbenzène, le complexe de fluorure d'hydrogène/trifluorure de bore et l'oxyde de carbone sous une pression partielle d'oxyde de carbone d'au moins 5 kg/cm² absolus, assurant ainsi la formation d'un complexe de l'alkylbenzène avec le fluorure d'hydrogène/trifluorure de bore, ainsi que la formylation avec l'oxyde de carbone et ce, successivement dans un seul et même réacteur.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la pression partielle d'oxyde de carbone est de 10-30 kg/cm² absolus.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure d'hydrogène est introduit dans le réacteur dans un rapport molaire d'au moins 5 vis-à-vis de l'alkylbenzène.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure d'hydrogène est introduit dans le réacteur dans un rapport molaire de 7-15 vis-à-vis de l'alkylbenzène.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le trifluorure de bore est introduit dans le réacteur dans un rapport molaire d'au moins 0,8 vis-à-vis de l'alkylbenzène.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le trifluorure de bore est introduit dans le réacteur dans un rapport molaire de 1,1-2,0 vis-à-vis de l'alkylbenzène.

8

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkylbenzène est un mélange de xylènes contenant au moins un xylène choisi parmi le m-xylène et l'o-xylène, tandis que le trifluorure de bore est introduit dans le réacteur dans un rapport molaire ne dépassant pas 1,5 vis-à-vis de ce mélange de xylènes, formant ainsi sélectivement et de manière correspondante au moins un diméthylbenzaldéhyde choisi parmi le 2,4-diméthylbenzaldéhyde et le 3,4-diméthylbenzaldéhyde.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le trifluorure de bore est introduit dans le réacteur dans un rapport molaire de 0,3-1,2 vis-à-vis du mélange de xylènes.

9. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on introduit le fluorure d'hydrogène dans le réacteur dans un rapport molaire de 3-8 vis-à-vis du trifluorure de bore.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'on introduit le fluorure d'hydrogène dans le réacteur dans un rapport molaire de 4-6 vis-à-vis du trifluorure de bore.

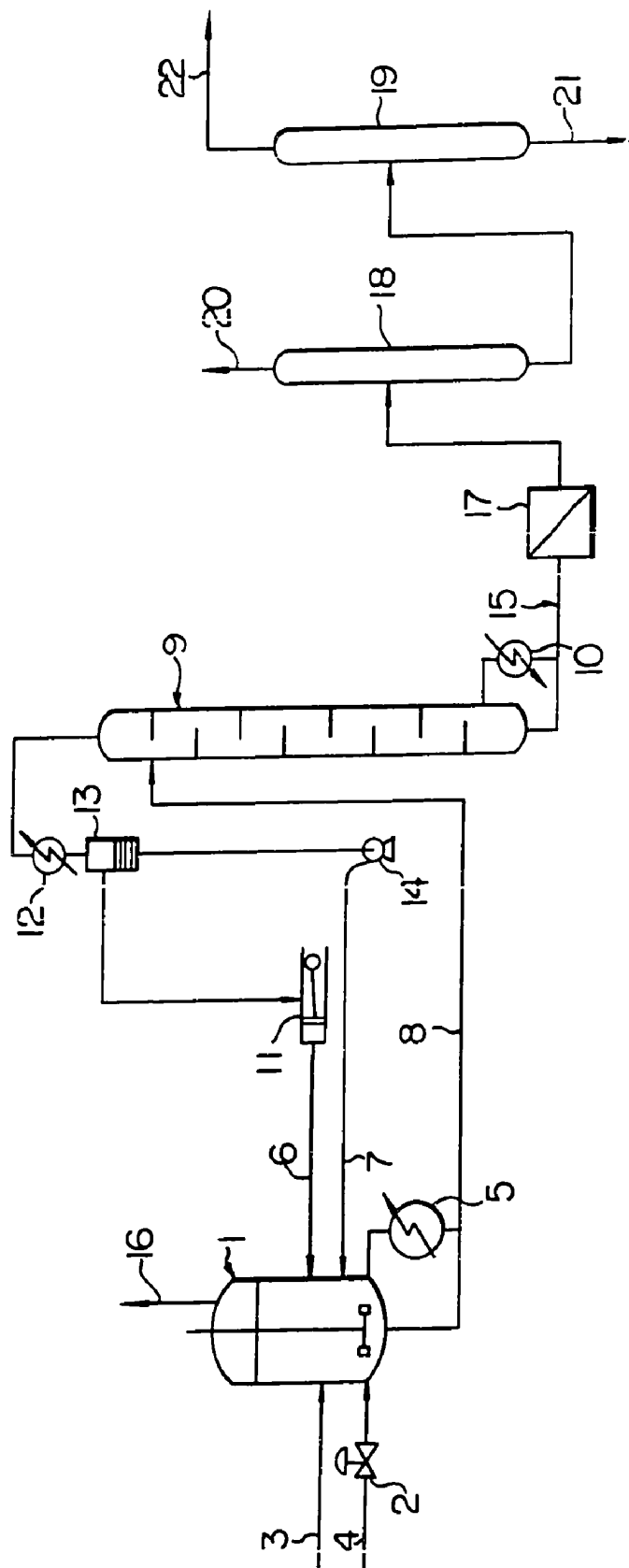
Bruxelles, le 9 janvier 1981.

P. Pon. Société : MITSUBISHI GAS CHEMICAL
COMPANY, INC.

Pr. Office PARETTE (Fred. Maes).



000001



Bruxelles, le 9 janvier 1981.

P.Pon. Société : MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

Pr. Office PARETTE (Fred. Maes).

F. Maes