

Oxydation catalytique de l'o-xylol en anhydride phtalique

B.B. Louira, Département de chimie, Faculté des Sciences, Université de Ngaoundéré, B.P. 454 Ngaoundéré, Cameroun.

RESUME

L'oxydation de l'o-xylol a été réalisée sous un régime d'impulsions de 330 à 450 °C dans un courant d'air. La plus grande sélectivité en produits d'oxydation partielle de l'o-xylol est observée avec les échantillons contenant une faible concentration de V_2O_5 . Le composé TiO_2 n'est pas sélectif au cours de l'oxydation partielle de l'o-xylol. L'influence de la composition du catalyseur d'oxydes V-Ti revêtu a été étudiée. L'influence de la température de calcination du catalyseur d'oxydes V-Ti sur le taux de conversion et la sélectivité d'oxydation de l'o-xylol a été abordée. Avec le catalyseur d'oxydes V-Ti à 600 °C l'anatase se transforme entièrement en rutile. L'influence de différents additifs sur l'activité du catalyseur d'oxydes V-Ti a été également étudiée. Le catalyseur d'oxydes V-Ti modifié, réalise l'oxydation de l'o-xylol en anhydride phtalique avec un rendement et une sélectivité élevée.

Mots clés : o-xylol / anhydride phtalique / catalyseur / sélectivité.

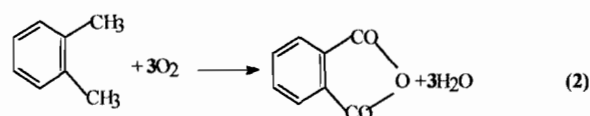
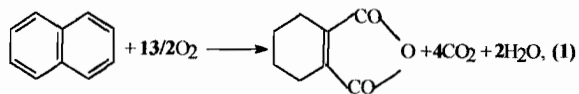
ABSTRACT

The oxydation of o-xylol was done under an impulsion regime of 330 to 450 °C in air current. The highest selectivity in partial oxydation product of o-xylol was obtained with specimens containing a low concentration of V_2O_5 . The compound TiO_2 was not selective during the partial oxydation of o-xylol. The influence of the composition of the covered catalyst of the oxide of V-Ti was also studied. The influence of the calcination temperature of catalyst of the oxide of V-Ti on the rate of conversion and oxydation selectivity of o-xylol was carried out. At 600 °C and in the presence of the catalyst of the oxide of V-Ti, anatase was completely transformed into rutile. The influence of different additives on catalyst of the oxide of V-Ti was equally studied. The modified catalyst of the oxide of V-Ti oxydized o-xylol into phtalic anhydride with a higher yield and selectivity.

Key words : o-xylol / phtalic anhydride / catalyst / selectivity.

Introduction

Actuellement l'anhydride phtalique est obtenu par oxydation catalytique de naphthalène et o-xylol :



L'insuffisance de la réaction (1) est due à l'utilisation irrationnelle de la matière première (quatre atomes de carbone de naphthalène s'oxydent jusqu'à dioxyde de carbone). Avec l'augmentation des prix des produits pétroliers en général et en particulier les prix de naphthalène, la méthode est devenue de nos jours moins compétitive parce que ce dernier temps la principale matière pour produire l'anhydride phtalique est o-xylol (75 % des produits mondiaux). Autrefois pour obtenir l'anhydride phtalique de l'o-xylol on utilisait le catalyseur sulfatique de V-K, revêtu de silicagel VKSS, permettant à 380 - 400 °C d'oxyder l'o-xylol en anhydride phtalique et donnant un rendement de 87 à 91 %. Plus tard ce catalyseur a subi de perfectionnements à la suite desquels le rendement en anhydride phtalique est devenu 94 %. Mais la faible stabilité mécanique, la composition variable et l'activité instable de ce catalyseur nous ont incité à rechercher d'autres catalyseurs plus efficaces.

Un grand nombre des brevets sur le catalyseur d'oxydation de l'o-xylol en anhydride phtalique s'est passé au début de l'année 1970 [1, 2]. Ceci en particulier pour le catalyseur à base d'oxydes d'étain ou catalyseur composé du mélange d'oxydes de vanadium et d'antimoine, de persulfates de césium et potassium, perchosphates de potassium et oxydes de chrome activé [3, 4, 5].

Pour l'oxydation partielle de l'o-xylol l'utilisation du catalyseur d'oxydes V-Ti occupe une place de choix. Il se distingue par une bonne activité et une grande stabilité dans le processus d'oxydation de l'o-xylol. Ce catalyseur est enfin de préparation simple.

Pour augmenter l'activité du catalyseur on l'a modifié en introduisant des oxydes de métaux alcalins (Na, K, Rb, Cs) pour une quantité de 0,01 à 0,15 % et également avec l'oxyde de thallium. Dans certains brevets, le calcium est recommandé sous forme de sulfate de calcium [6] ou bien sous forme de phosphate de calcium [7]. A côté des oxydes d'éléments alcalins on peut aussi utiliser les oxydes de niobium (Nb), de terbium (Tb), de gadolinium (Gd) et d'argent. Beaucoup des travaux récents sont consacrés à l'étude de l'interaction de V_2O_5 avec TiO_2 [8, 9, 10]. Il révèle qu'en revêtant l'anatase de V_2O_5 , il se forme de composés V_6O_{13} . La méthode de préparation du catalyseur a défini les conditions d'interaction de V_2O_5 avec TiO_2 et la réduction de l'ion V^{5+} en V^{4+} .

Tableau 1 : Concentration optimale de V_2O_5 dans le catalyseur d'oxydes V-Ti

Température, °C	Concentration optimale de V_2O_5 , mol %	Taux de conversion de l'o-xytol, %	Sélectivité en anhydride phtalique, %
300	5	60	72
350	25	71	71
400	50	95	69

Partie Experimentale

Les réactions d'oxydation de l'o-xytol en anhydride phtalique sont étudiées au laboratoire avec des réacteurs en quartz (20 mm de diamètre et 180 mm de long). L'analyse de la matière et des produits des réactions est faite avec un chromatographe de marque LXM-8MD muni d'un détecteur de conductibilité calorifique. Deux colonnes chromatographiques ont été utilisées pour l'analyse. Les colonnes thermostatées à 70 °C ont chacune un débit de 1,5 l/h. La température du catarhomètre est donc de 100 °C. La sensibilité de l'analyse des produits est de 0,01 mole %. La méthode de synthèse du catalyseur est celle décrite par Albazov T.G, Adjamov K. Y., et al [11, 12]. Pour l'analyse radiographique aux rayons X du catalyseur, la source de la lumière est un tube à anode en cuivre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). L'appareil est muni d'un filtre à anode en nickel (1 mm d'épaisseur). L'analyse par spectroscopie infrarouge du catalyseur est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UR - 20 dans le domaine 450 - 1400 cm^{-1} et 1600 - 3800 cm^{-1} .

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Etude physico-chimique du catalyseur

L'étude est réalisée à l'aide d'un catalyseur contenant des oxydes métalliques (V - Ti) dont la composition en % massique : $V_2O_5 = 26,15$, $TiO_2 = 80,5$. La surface spécifique du catalyseur est égale à 1 m^2/g . L'analyse aux rayons X et celle de la spectroscopie infrarouge suggèrent que la structure du catalyseur n'a pas changé durant son séjour dans le réacteur.

II. Influence de la concentration de V_2O_5 dans le catalyseur d'oxydes V-Ti

L'oxydation de l'o-xytol a été réalisée sous un régime d'impulsions de 300 à 400 °C dans un courant d'air avec une vitesse volumique du mélange réactionnel de 4000 h^{-1} . La concentration optimale de l'o-xytol varie de 5 à 50 mol %. La sélectivité maximale en anhydride phtalique est atteinte en faisant varier la concentration de V_2O_5 , la sélectivité en anhydride phtalique baisse sensiblement avec l'augmentation de la température à 400 °C. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.

La plus grande sélectivité en produits d'oxydation partielle de l'o-xytol est observée avec les échantillons contenant une faible concentration de V_2O_5 . Mais l'augmentation de ce composé diminue la sélectivité du procédé (fig. 1).

La figure 1 indique également l'influence de la sélectivité de l'oxydation partielle de l'o-xytol en fonction de la concentration de V_2O_5 dans le catalyseur d'oxydes V-Ti dans

les produits suivants :

1. anhydride maléique
2. aldéhyde toluénique
3. acide toluénique
4. anhydride phtalique

produits de l'oxydation partielle (aldéhyde o-toluénique, anhydride phtalique)

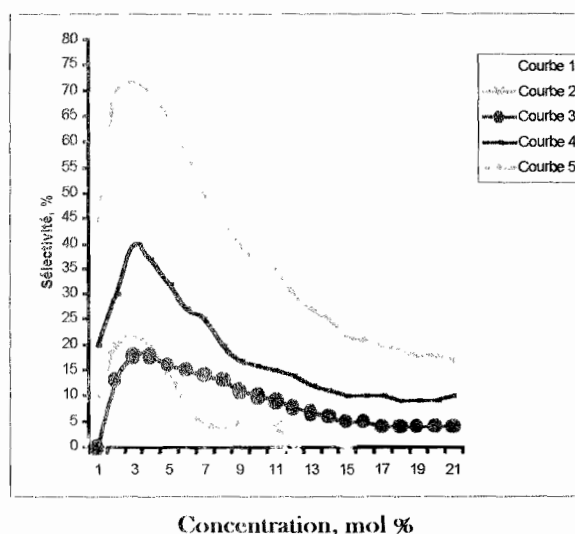


Figure 1 : Influence de la sélectivité de l'oxydation partielle de l'o-xytol en fonction de la concentration de V_2O_5 dans le catalyseur d'oxydes V-Ti.

Le composé TiO_2 n'est pas sélectif dans l'oxydation partielle de l'o-xytol. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2. Avec l'augmentation du nombre d'impulsions du mélange réactionnel, le taux de conversion de l'o-xytol augmente et en même la sélectivité en anhydride phtalique diminue (tableau 2).

Le composé V_2O_5 a été revêtu ensuite en aluminosilicates. Les granules du support ont été traités avec une suspension aqueuse de TiO_2 et de méta-vanadium d'ammonium. Ensuite le composé a été séché et calciné avec un courant d'air à une température de 480 °C pendant 2 heures. Pour définir les conditions d'interaction de V_2O_5 avec TiO_2 et la réduction de V^{5+} en V^{4+} les échantillons des catalyseurs $V_2O_5 - TiO_2$ ont été préparés et mélangés de gel précité de $TiO_2 \cdot nH_2O$ obtenu par hydrolyse de $TiCl_4$ avec une solution aqueuse de NH_4NO_3 . Le mélange a été séché ensuite calciné à 500, 600 et 700 °C pendant 5 heures; Les V^{4+} apparaissent dans les échantillons. L'apparition des ions V^{4+} est liée à la structure de V_2O_5 . Les ions Ti^{5+} et V^{4+} sont iso-électroniques. Les composés TiO_2 et V_2O_5 ont une structure cristalline proche d'où la formation d'une solution solide est possible.

Tableau 2 : Variation du taux de conversion de l'o-xylole et la sélectivité en anhydride phtalique en fonction de l'augmentation du nombre d'impulsion.

N° impulsion	Taux de conversion de l'o-xylole, %	Sélectivité en anhydride phtalique
3	53	36
4	49	38
5	49	35
10	55	29
11	63	27
12	60	29

Une faible concentration d'ions de vanadium dans TiO_2 donne une solution solide de V_2O_5 dans laquelle on trouve une quantité d'ion V^{3+} . Les ions V^{3+} en présence du mélange d'air de l'o-xylole à 400 °C ne s'oxydent pas. Le rôle de TiO_2 dans la composition du catalyseur complexe consiste en la modification de V_2O_5 .

III. Influence de la température de calcination

Dans la littérature, la température de transformation de la phase d'anatase en phase rutile est de 1200 °C et elle diminue sensiblement en présence d'ions de vanadium. Mais avec le catalyseur d'oxydes V-Ti à 600 °C, l'anatase se transforme entièrement en rutile (tableau 4).

IV. Influence des additifs sur l'activité du catalyseur

Le tableau 5 indique l'influence de différents additifs sur l'activité du catalyseur d'oxydes V-Ti.

D'où OK = o-xylole; C8 = produits d'oxydation partielle de l'o-xylole (aldéhyde o-toluénique, anhydride phtalique); C = produits de l'oxydation destructive de l'o-xylole (CO_2 , CO, anhydride maléique). La vitesse de transformation est donnée par l'expression:

$$W = \frac{k_i C_i}{1 + a C_{ok}} \quad , \text{ d'où } c_i = \text{concentration de } i$$

produits d'oxydation; c_{ok} = concentration l'o-xylole; a =

Tableau 3 : Oxydation de l'o-xylole avec le catalyseur d'oxydes V-Ti à 370 °C

Modification de TiO_2	Concentration de V_2O_5 , mol %	Taux de conversion o-xylole, %	Sélectivité %		Concentration V^{4+} , mol %	
			Anhydride phtalique	Anhydride maléique	initiale	Après la réaction
Anatase	2,5	99	73	6	4,7	9,5
	20,0	98	71	6	2,1	5,4
Rutile	2,5	97	35	9	5,2	27,3
	20,0	97	54	8	2,6	22,6

Tableau 4 : Influence de la température de calcination du catalyseur d'oxydes V-Ti sur le taux de conversion et la sélectivité d'oxydation de l'o-xylole à 350 °C

Température de calcination, °C (TiO_2 modifié)	Concentration V_2O_5 , mol %	Taux de conversion de l'o-xylole, %	Sélectivité	
			Anhydride phtalique	CO + CO_2
500 (anatase)	5	99	59	40
	20	97	68	30
600 (rutile)	5	48	45	27
	20	8	12	33

Tableau 5 : Influence de différents additifs sur l'activité du catalyseur d'oxydes V-Ti.

Additifs	Rendement en anhydride phtalique, mol %
Rb, Cs	75-82
Rb, P, K, Cs	82
Na, K	86
Rb, P	82

Le processus d'oxydation peut se présenter suivant le schéma

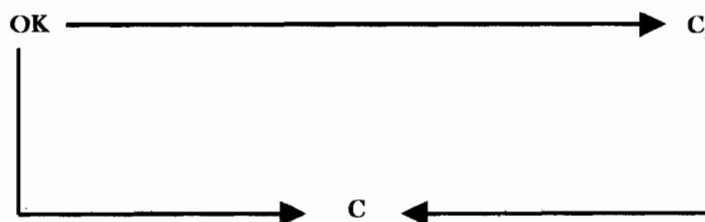


Tableau 6: Influence des additifs TeO₂ et Rb₂O sur la vitesse d'oxydation de l'o-xylole avec le catalyseur d'oxydes V-Ti.

Concentration des additifs dans V ₂ O ₅ , mol %	Sélectivité, %	Constante vitesse, mol/(m ² C)			Rendement des produits de l'oxydation partielle
		k ₁	k ₂	k ₃	
TeO ₂					
0	70	17	7,10	7,10	7,0
5	80	14	6,20	6,20	78
20	82	3,80	5,40	0,90	78
50	83	2,40	5,40	0,50	77
Rb ₂ O					
2,5	80	4,8	0,6	1,1	79
5,0	84	1,2	0,7	0,2	82
12,5	85	0,7	0,6	0,1	82

Tableau 7: Influence des additifs des oxydes des métaux alcalins sur le catalyseur d'oxydes V-Ti en fonction de la vitesse de o-xylole

Additifs	Sélectivité, %	Constante vitesse, mol/(m ² C)			Rendement en anhydride phtalique, %
		k ₁	k ₂	k ₃	
Na ₂ O	70	12,0	5,0	5,4	69
K ₂ O	79	16,0	8,0	4,5	76
Rb ₂ O	86	7,4	8,7	1,3	82
Cs ₂ O	87	4,10	6,6	0,6	82

coefficient de freinage ou d'empêchement de la réaction d'oxydation de l'o-xylole; k_i = constante de vitesse de i réactions.

Le tableau 6 indique les résultats de l'influence de la concentration des oxydes additifs de tellure (Te) et de rubidium (Rb) en fonction de la vitesse d'oxydation de l'o-xylole avec le catalyseur d'oxydes V-Ti. L'introduction d'une petite quantité de ces additifs dans le catalyseur entraîne l'augmentation de la sélectivité et la diminution de la vitesse d'oxydation d'anhydride phtalique. Avec l'augmentation de la concentration de TeO₂ et Rb₂O la sélectivité de formation des produits d'oxydation partielle pratiquement ne varie pas.

La sélectivité de l'oxydation de l'o-xylole et le rendement de l'anhydride phtalique augmentent avec l'augmentation de l'électronégativité des ions alcalins introduits (tableau 7).

Le mécanisme de l'oxydation partielle des hydrocarbures aromatiques avec le système de catalyseur complexe n'est pas établi, cependant on suppose que pour l'oxydation, de l'o-xylole et des autres hydrocarbures aromatiques il faut l'oxyde de vanadium (V=O) et la sélectivité dépend de la structure des oxydes. Mais cette situation n'est pas démontrée pour plusieurs procédés d'oxydation des hydrocarbures aromatiques.

Il est possible que la réaction de o-xylole avec V₂O₅ donne plusieurs composés avec participation des hydrocarbures aromatiques et cycliques ou de groupes méthyles qui, ensuite réagissent avec l'oxygène sous plusieurs formes avec formation non seulement d'anhydride phtalique mais aussi d'autres composés oxygénés.

Conclusion

L'étude réalisée ici indique que la plus grande sélectivité en produits d'oxydation partielle de l'o-xylole est observée avec les échantillons contenant une faible concentration

de V₂O₅. L'augmentation du nombre d'impulsions du mélange réactionnel augmente le taux de conversion de l'o-xylole et diminue la sélectivité en anhydride phtalique. La sélectivité du processus d'oxydation de l'o-xylole dépend aussi du catalyseur complexe TiO₂. Le rôle de TiO₂. Dans la composition du catalyseur complexe consiste en la modification de V₂O₅. La température de calcination du catalyseur d'oxyde V-Ti agit sur le taux de conversion et la sélectivité d'oxydation de l'o-xylole.

Ainsi le catalyseur d'oxydes V-Ti, constitué des composés modifiés en oxydes de tellure (Te), de rubidium (Rb) et des métaux alcalins et à une température relativement basse, peut réaliser l'oxydation de l'o-xylole en anhydride phtalique avec un rendement et une sélectivité suffisamment élevés.

Références

[1] Brevet français, 2269373 (1976)
 [2] Brevet URSS, 925379 (1982)
 [3] Grzybowska B., Haber J., Vanadia, *Catalysts for process of oxydation aromatic hydrocarbon*, SC. Pub. Krakow, 183 (1984)
 [4] Alexandre G.A., Ylibin V.A., *Cinétique chimique et catalyse* (1972) 13 (4) 1077-1078
 [5] Grabawski R., Grybowska B., Stoczynski J., *React. Kinet. Catal. Lett.* (1975) 2 (1, 2).
 [6] Rey L., Martino R., *React. Kinet. Catal. Lett.* (1985) 28 (2) 325-330.
 [7] Haase R., Jelgan V., Scheve J., *React. Kinet. Catal., Lett.* (1985) 28 (28) 325-400.
 [8] Bond G.C., Lurita J.P., Flamers S., *Appl. Catal.* (1986) 22 (2) 188-192.
 [9] Israel E., Wachs Ramri U. Salen, Shirley S., *Appl. Catal.* (1985) 15 (2) 339-352.
 [10] Oulinitch O.M., Ivanov A.A., *Cinétique chimique et catalyse* (1983) 24 (3) 613-617.
 [11] Adjamov K.Y., Ira P., *Oxydation catalytique et sélective des hydrocarbures. Recueil scientifique. Institut de Pétrole et de chimie, Bakou* (1983) 13-22.
 [12] Alhazov T.G., Adjamov K.Y., Bagniev, V.L., Thèse, Bakou (1979).

Received: 19-10/2000
 Accepted: 11/03/2001