

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2003

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | | |
|---|--------------------------------|--------------------|
| * | Schreiben des Anmelders | 2003/A(Ch)/d/1-6 |
| * | Dokument 1 (Stand der Technik) | 2003/A(Ch)/d/7-9 |
| * | Dokument 2 (Stand der Technik) | 2003/A(Ch)/d/10 |
| * | Fax des Anmelders | 2003/A(Ch)/d/11-12 |

SCHREIBEN DES ANMELDERS

Wie Ihnen bekannt ist, haben wir aufgrund eines Joint Ventures großes Interesse an der Herstellung wiederverwendbarer Plastikflaschen. Eine veröffentlichte Versuchsreihe hat gezeigt, daß Polyethylennaphthalat (PEN) der am besten geeignete Kunststoff für die Produktion von Mehrweg-Plastikflaschen ist. Eine Mehrwegflasche muß bei hohen Temperaturen gereinigt und sterilisiert werden. Flaschen aus PEN halten diesen hohen Temperaturen weitaus besser stand als Flaschen aus anderen bekannten Kunststoffen.

Wir waren bislang nicht in der Lage, PEN-Flaschen kommerziell herzustellen, weil die Kosten für die PEN-Produktion bisher zu hoch waren. Die hohen Kosten von PEN hängen unmittelbar mit den Schwierigkeiten bei der Herstellung des Schlüsselvorprodukts 2,6-Dimethylnaphthalin (2,6-DMN) zusammen. Mehrere synthetische Herstellungsverfahren für 2,6-DMN wurden publiziert. Bei allen bekannten Verfahren tritt jedoch mindestens eines der folgenden Probleme auf:

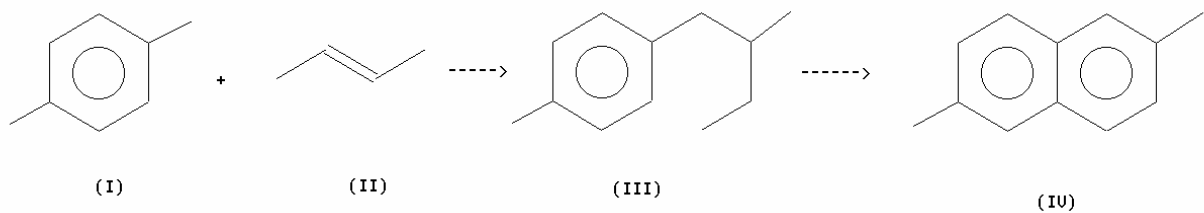
- a) Das Verfahren verwendet teure Ausgangsstoffe.
- b) Es handelt sich um ein mehrstufiges Verfahren mit vier oder fünf Reaktionsschritten.
- c) Die zugrundeliegenden Reaktionen sind nicht selektiv, und es entstehen zahlreiche Nebenprodukte, die in der Regel nur sehr schwer von 2,6-DMN zu trennen sind.

Wir haben einen Weg gefunden, 2,6-DMN in einem wirtschaftlichen und einfachen Verfahren herzustellen, das auf preiswerten Ausgangsstoffen basiert, selektiv ist und mit einer Mindestzahl von Reaktionsschritten auskommt. Dieses Verfahren ist auf den folgenden Seiten näher beschrieben. Wir bitten Sie, anhand dieser Informationen eine europäische Patentanmeldung einzureichen. Falls erforderlich, können Sie auch mehr als eine Anmeldung einreichen. Abschriften des unserer Ansicht nach nächstliegenden Standes der Technik sind beigelegt.

Das von uns entwickelte Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

- Reaktion von para-Xylol (p-Xylol) (I) und Buten (II) zu p-(2-Methylbutyl)-toluol (III) und
- Dehydrocyclisierung von p-(2-Methylbutyl)-toluol zu 2,6-Dimethylnaphthalin (2,6-DMN (IV)).

Die folgende Abbildung zeigt eine vereinfachte Darstellung des Reaktionsschemas:



Die einzelnen Verfahrensschritte sind im folgenden beschrieben:

I. Herstellung von p-(2-Methylbutyl)-toluol (III)

In einem ersten Schritt wird p-Xylol mit Buten alkyliert. Durch die Alkylierung wird eine Butylgruppe zu einer Methylgruppe des Xylols addiert. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte haben entweder eine gerade Seitenkette (in diesem Fall ist das Reaktionsprodukt p-(n-Pentyl)-toluol) oder eine verzweigte Seitenkette (das Reaktionsprodukt ist in diesem Fall das gewünschte p-(2-Methylbutyl)-toluol). Je nachdem, welcher Katalysator genau verwendet wird, variiert das Verhältnis zwischen den Reaktionsprodukten mit verzweigter und denen mit gerader Seitenkette etwas. In unserer Reaktionsfolge kommt es darauf an, die Bildung von geradkettigen Reaktionsprodukten wie p-(n-Pentyl)-toluol so weit wie möglich zu verhindern. Wenn nämlich p-(n-Pentyl)-toluol in signifikanten Mengen gebildet wird, muß es vor der Dehydrocyclisierung entfernt werden (z. B. durch fraktionierte Kristallisation). Anderenfalls entstehen bei der Dehydrocyclisierung Isomere des 2,6-DMN in signifikanten Mengen. Die Abtrennung des 2,6-DMN von diesen Isomeren ist sehr schwierig.

Um die Bildung von geradkettigen Produkten zu minimieren, muß die Reaktion in Gegenwart eines Alkalimetall-Trägerkatalysators ablaufen. Grundsätzlich kommen hierfür alle Alkalimetalle in Betracht, aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wird jedoch vorzugsweise Natrium, Kalium oder eine Mischung aus diesen beiden Metallen verwendet. Die Metalle müssen auf einen Träger aufgezogen werden. Für unsere Reaktion können die Alkalimetalle auf einem der üblichen Träger verwendet werden. Die höchsten Ausbeuten an p-(2-Methylbutyl)-toluol (III) werden erreicht, wenn der Träger selbst basisch ist.

Ein basischer Träger nach unserer Definition ist ein Material, das Kohlendioxid bei höheren Temperaturen desorbiert als ein herkömmliches alpha-Aluminiumoxid. Das Verfahren zur Messung dieser Desorptionstemperatur und die genauen Merkmale des zu verwendenden herkömmlichen alpha-Aluminiumoxids sind der Patentschrift US-A-1 000 000 zu entnehmen.

Als basische Träger besonders bevorzugt sind pulverförmiges Natrium- oder Kaliumcarbonat, weil bei Verwendung dieser Katalysatoren mit diesen Trägern praktisch kein p-(n-Pentyl)-toluol entsteht. In diesem Fall entfällt der Abtrennungsschritt.

A. Herstellung des Katalysators

Ein für unsere Reaktion geeigneter Alkalimetall-Trägerkatalysator läßt sich erzeugen, indem das Alkalimetall und der Träger in einem Gewichtsverhältnis von 1 Teil Metall zu 0,5 - 500 Teilen Trägersubstanz unter inerter Atmosphäre in ein geschlossenes Gefäß, das ein organisches Lösungsmittel enthält, eingebracht werden. Das resultierende Gemisch wird mit hoher Geschwindigkeit üblicherweise bei einer Temperatur zwischen 30 und 60 °C für die Dauer von 1 - 5 Stunden gerührt. Als organisches Lösungsmittel wird dabei vorzugsweise einer der Reaktanten verwendet.

Beispiel

3 Teile metallisches Natrium und 97 Teile Kaliumcarbonat wurden gleichzeitig zu 200 Teilen p-Xylol gegeben. Das Gemisch wird auf 50 °C erhitzt und bei hoher Geschwindigkeit 2 Stunden lang gerührt.

B. Herstellung von p-(2-Methylbutyl)-toluol

Die Reaktanten müssen trocken sein. Gegebenenfalls ist ein Trocknungsschritt vorzusehen. Das Reaktionssystem muß sauerstofffrei sein. Die Reaktion wird normalerweise bei einer Temperatur zwischen 100 und 200 °C durchgeführt. Unter 100 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu niedrig. Über 200 °C nimmt die Selektivität ab. Der bevorzugte Temperaturbereich reicht von 110 bis 180 °C. Üblicherweise wurde eine Reaktionszeit von 1 bis 10 Stunden gewählt. Das Verfahren kann entweder kontinuierlich in einem Röhrenreaktor oder diskontinuierlich in einem Batch-Reaktor durchgeführt werden. Wenn die Aktivität des Katalysators nachläßt, kann er aus dem System entfernt und ersetzt werden.

Beispiel

Der gemäß obigem Beispiel hergestellte Katalysator, Natrium auf einem Kalium-carbonat-Träger (suspendiert in p-Xylol), wird in einen Reaktor eingebracht, der bei einer Temperatur von 120 °C gehalten wird. Durch die Zugabe von weiterem p-Xylol wird das Gewichtsverhältnis von p-Xylol zum Katalysator auf 10:1 eingestellt. Anschließend läßt man für 5 Stunden langsam Buten durch den Reaktor strömen. Das Reaktionsprodukt p-(2-Methylbutyl)-toluol wird vom Katalysator abfiltriert und kann ohne weitere Reinigung direkt der Dehydrocyclisierung zugeführt werden.

II. Dehydrocyclisierung zu 2,6-Dimethylnaphthalin (IV)

Diese Reaktion wird in der Gasphase unter Verwendung eines festen Katalysators durchgeführt. Zahlreiche der im Handel erhältlichen Katalysatoren können hierfür eingesetzt werden. Am besten geeignet sind auf Platinmetallen (z. B. Platin oder Palladium) basierende Katalysatoren mit einem Oxid (z. B. Chromoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder einem Zeolith) als Trägersubstanz. Die Reaktion ist aus der Literatur bekannt; auf eine genaue Beschreibung kann daher verzichtet werden. In unseren Versuchen haben wir als Katalysator Platin auf einem Zeolith-Träger verwendet, da dieser in unserer Anlage zur Verfügung stand.

A. Herstellung des Katalysators

Es kann ein auf Zeolith Y aufgezogener Platinkatalysator verwendet werden. Für seine Herstellung kommt jedes der bekannten Verfahren in Frage. Dabei wird der Zeolith üblicherweise mit der Lösung einer Platinverbindung imprägniert, bis eine Paste entsteht. Diese wird zu Pellets extrudiert, die getrocknet (mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwas über 100 °C) und anschließend calciniert werden (mindestens 3 Stunden in Luft bei 500 bis 600 °C). Der Platingehalt sollte 0,5 bis 2,5 Gew.-% des Katalysators betragen.

B. Herstellung von 2,6-DMN

Die Dehydrocyclisierung kann erfolgen, indem ein Gas, das Wasserstoff und p-(2-Methylbutyl)-toluol (III) enthält, bei einer Temperatur zwischen 150 und 400 °C, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 300 °C, über den Katalysator geleitet wird. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wird häufig ein inertes Gas wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf zugesetzt. Um die gleichmäßige Überführung des festen Ausgangsstoffs in die Gasphase zu erleichtern, kann er in einem Lösungsmittel, z. B. einem aromatischen (Benzol, Toluol) oder aliphatischen Kohlenwasserstoff (Hexan, Heptan), gelöst werden. 2,6-DMN lässt sich aus der Gasphase auskondensieren.

Beispiel

Ein Platin/Zeolith-Katalysator wurde in eine 3-mm-Quarzröhre gegeben. Dann wurden p-(2-Methylbutyl)-toluol (III) und ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch (1:1) zugeführt. Es wurden folgende Reaktionsbedingungen gewählt: Temperatur: 310 °C, Druck: 1 bar, Kontaktzeit: 0,8 Sekunden. Die 2,6-DMN-Ausbeute lag bei 77,5 %.

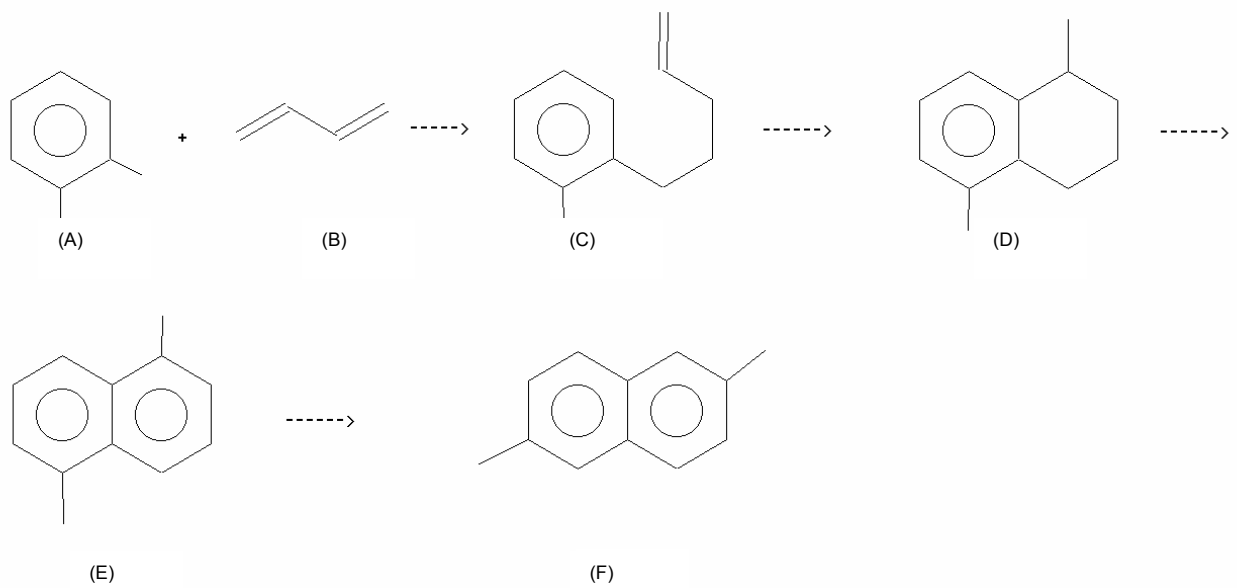
III. Reinigung des Produkts

Das durch die Dehydrocyclisierung gewonnene Produkt weist einige Verunreinigungen auf und kann durch Destillation gereinigt werden.

DOKUMENT 1 (Stand der Technik)

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkyl-naphthalinen aus Alkylbenzolen. Die als Ausgangsmaterial verwendeten Alkylbenzole umfassen: Toluol, Ethylbenzol sowie ortho-, para- und meta-Xylol (o-, p- oder m-Xylol). Im ersten Reaktionsschritt werden die Alkylbenzole mit Alkenen, z. B. Buten, oder konjugierten Dienen, z. B. 1,3-Butadien oder Isopren, in Gegenwart von metallischem Natrium auf einem sauren Träger (z. B. saure Siliciumoxide) umgesetzt. Ein saurer Träger ist ein Material, das Kohlendioxid bei niedrigeren Temperaturen desorbiert als ein herkömmliches alpha-Aluminiumoxid. Das Verfahren für die Messung dieser Desorptionstemperatur sowie die genauen Merkmale des zu verwendenden herkömmlichen alpha-Aluminiumoxids sind der Patentschrift US-A-1 000 000 zu entnehmen.

Das Reaktionsprodukt ist ein modifiziertes Alkylbenzol, wenn ein Alken verwendet wird, oder ein Alkenylbenzol, wenn ein konjugiertes Dien verwendet wird. Beispiele solcher Reaktionen sind die Umsetzung von Buten oder 1,3-Butadien mit p-Xylol oder von 1,3-Butadien mit o-Xylol. In einem zweiten Schritt werden die Alkylbenzole oder Alkenylbenzole zu Dialkyltetralinen cyclisiert, die sich durch Dehydrierung in Dialkyl-naphthaline umwandeln lassen. Die so gewonnenen Dialkyl-naphthaline können isomerisiert werden, um andere Isomere zu erhalten. Wenn als Ausgangsstoffe o-Xylol (A) und 1,3-Butadien (B) verwendet werden, kann diese Reaktion als wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von 2,6-Dimethylnaphthalin dienen. Das zugehörige Reaktionsschema ist im folgenden dargestellt und beschrieben:



Beispiel

Katalysatorherstellung

- 5 Trockener hochreiner Stickstoff wurde in o-Xylol (Siedepunkt: 144 °C) geblasen. Unter schnellem Rühren wurde metallisches Natrium zugegeben. Anschließend wurde diese Suspension bei 50 °C unter schnellem Rühren mit saurem, entwässertem Siliciumoxid gemischt. Das Lösungsmittel wurde bei 145 - 170 °C abdestilliert, wodurch ein Katalysator aus metallischem Natrium auf Siliciumdioxid als Träger zurückblieb.

Reaktion

- Der Katalysator (5 g) wurde in o-Xylol (1 mol) eingerührt und für die Dauer von 1 Stunde auf 140 - 145 °C erhitzt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 3 Stunden
- 5 1,3-Butadien (0,1 mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 °C abgekühlt und für 30 Minuten stengelassen. Die Flüssigphase wurde vom Katalysator abfiltriert und das Reaktionsprodukt durch Destillation bei einem Druck von 3 kPa abgetrennt. Das flüssige Produkt wies einen Gehalt an 5-(o-Tolyl)-penten (C) von 88,1 % auf. Als
- 10 Nebenprodukt entstand hauptsächlich o-(2-Methylbutenyl)-toluol. Die Cyclisierung von (C) gelöst in Toluol durch Erhitzen mit einem festen Phosphor-säurekatalysator und die Dehydrierung des so gewonnenen 1,5-Dimethyltetralins (D) über einem Katalysator aus 0,3 % Pt auf einem Aluminiumoxidträger bei 400 °C unter Wasserstoff ergab 1,5-Dimethylnaphthalin (E).
- 15 Das 1,5-Dimethylnaphthalin wurde in Gegenwart eines an Aluminiumoxid gebundenen Mordenit-Katalysators bei 350 - 400 °C isomerisiert, was zu folgendem Gemisch führte: 10 % 1,5-Dimethylnaphthalin, 43 % 2,6-Dimethylnaphthalin (F), 44 % 1,6-Dimethylnaphthalin und 3 % andere Verbindungen. Das 2,6-Dimethylnaphthalin kann chromatographisch abgetrennt werden.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dialkylnaphthalinen, das folgende Schritte umfaßt:
 - (a) Reaktion eines Alkylbenzols mit einem Alken oder konjugierten Dien in Gegenwart eines Katalysators aus metallischem Natrium auf einem sauren Träger,
 - (b) Cyclisierung des so erhaltenen Reaktionsprodukts zu einem Dialkyltetralin, und
 - (c) Dehydrierung des Dialkyltetralins zu Dialkylnaphthalin.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt Dialkylnaphthalin isomerisiert wird.

DOKUMENT 2 (Stand der Technik)

Wir haben ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von 2,6-Dimethylnaphthalin entwickelt, bei dem als Ausgangsstoff p-(2-Methylbutyl)-toluol oder p-(2-Methylbutenyl)-toluol einer Dehydrocyclisierung in Gegenwart eines Katalysators aus einem Metall der Platingruppe auf einem Träger unterzogen wird. Bei dem Metall handelt es sich

5 üblicherweise um Platin oder Palladium mit einem Gehalt von 0,5 bis 2,5 Gew.-% des Katalysators. Dieses kann auf einen beliebigen Träger, einschließlich Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, einen Zeolith (z. B. Zeolith Y) oder Chromoxid, aufgezogen werden. Das obige Verfahren ermöglicht die Herstellung hochreinen 2,6-Dimethylnaphthalins mit einer hohen Ausbeute und bei geringen Kosten.

10

Die Dehydrocyclisierung erfolgt, indem ein Gas, das Wasserstoff und das Ausgangsmaterial enthält, bei einer Temperatur zwischen 150 und 400 °C, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 300 °C, über den Katalysator geleitet wird. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wird ein inertes Gas wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf

15 zugesetzt. Das so gewonnene 2,6-DMN wird aus der Gasphase auskondensiert. Um die gleichmäßige Überführung des festen Ausgangsmaterials in die Gasphase zu erleichtern, kann es in einem Lösungsmittel, z. B. einem aromatischen (Benzol, Toluol) oder alipathischen Kohlenwasserstoff (Hexan, Heptan), gelöst werden.

FAX DES ANMELDERS

DRINGEND !!!

Betr.: Unsere Patentanmeldung (Herstellungsverfahren für 2,6-DMN), die Ihnen am vergangenen Freitag zugegangen ist

Kurz nachdem ich den Auftrag zur Abfassung der obengenannten Anmeldung an Sie gesandt hatte, informierte mich der zuständige Projektleiter darüber, daß weitere Versuche zum ersten Schritt (Alkylierung) unseres Verfahrens durchgeführt wurden. Es scheint so, als ob die in diesem Schritt ablaufende Reaktion auch in anderen wirtschaftlich äußerst interessanten Verfahren eingesetzt werden kann.

Wir haben festgestellt, daß die Alkylierung in Gegenwart eines Alkalimetall-Trägerkatalysators mit jedem beliebigen Alkylbenzol oder Alken durchgeführt werden kann, um alkylierte Produkte zu erhalten. Außerdem kann auch ein konjugiertes Dien (z. B. 1,3-Butadien) mit einem Alkylbenzol unter Verwendung desselben Katalysators umgesetzt werden, wobei als Reaktionsprodukt ein Alkenylbenzol entsteht.

Die Versuche zeigen, daß unabhängig davon, ob als Ausgangsmaterial ein Alken oder ein konjugiertes Dien verwendet wird, die genaue Auswahl des Katalysatorträgers das Verhältnis von verzweigten zu geradkettigen Reaktionsprodukten in exakt derselben Weise beeinflußt, wie wir das für die Reaktion zwischen p-Xylol und Buten beobachtet haben.

Alkenylbenzole können zu substituierten Naphthalinen dehydrocyclisiert werden mit genau denselben Katalysatoren und unter genau denselben Reaktionsbedingungen wie sie für die Alkylbenzole verwendet werden.

Aufgrund dieser Versuche sind wir zu der wichtigen Erkenntnis gelangt, daß in unserem Herstellungsverfahren für 2,6-DMN statt Buten 1,3-Butadien als Ausgangsmaterial verwendet werden kann. In diesem Fall würde man als Reaktionsprodukt des ersten Verfahrensschrittes p-(2-Methylbutenyl)-toluol erhalten. Diese Verbindung kann unter exakt denselben Reaktionsbedingungen wie p-(2-Methylbutyl)-toluol zu 2,6-DMN dehydrocyclisiert werden. Der Einsatz von 1,3-Butadien ist aus kommerzieller Sicht sehr interessant und sollte nach Möglichkeit geschützt werden.

Ich hoffe, Sie können diese Informationen bei der Abfassung der Anmeldung berücksichtigen.