

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2003

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- * Lettre du demandeur 2003/A(Ch)/f/1-6
- * Document 1 (Etat de la technique) 2003/A(Ch)/f/7-9
- * Document 2 (Etat de la technique) 2003/A(Ch)/f/10
- * Télécopie du déposant 2003/A(Ch)/f/11-12

LETTRE DU DEMANDEUR

Comme vous le savez, nous avons d'importants intérêts au travers d'une joint venture dans la fabrication de bouteilles en plastique réutilisables. Une série d'expériences publiée a montré que la matière plastique la plus apte à la fabrication de bouteilles réutilisables est le naphthalate de polyéthylène (PEN). En vue de sa réutilisation, une bouteille doit être nettoyée et stérilisée à des températures élevées. Les bouteilles en PEN sont beaucoup plus aptes à supporter ces températures élevées que des bouteilles fabriquées à l'aide d'autres matières plastiques connues.

Nous n'avons pas encore pu commercialiser des bouteilles en PEN, car le coût de la fabrication du PEN a toujours été trop élevé. Le coût élevé du PEN est la conséquence directe de la difficulté qu'il y a à fabriquer le principal précurseur : le 2,6-diméthyl-naphtalène (2,6-DMN). Un certain nombre de synthèses conduisant au 2,6-DMN ont été publiées. Dans toutes les synthèses connues on rencontre au moins l'un des problèmes suivants :

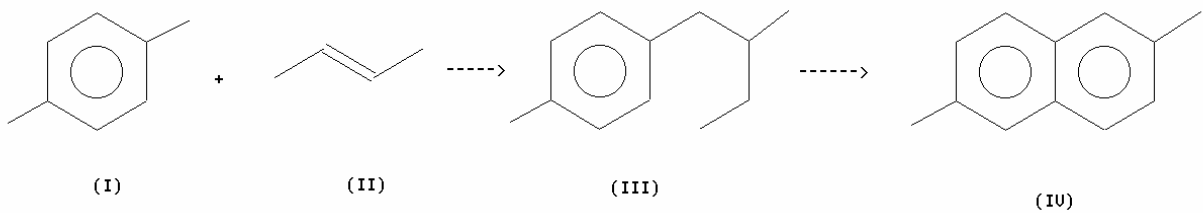
- a) la synthèse utilise des précurseurs coûteux,
- b) la synthèse est une réaction à plusieurs étapes consistant en quatre ou cinq étapes réactionnelles,
- c) les réactions utilisées ne sont pas sélectives et conduisent à de nombreux produits secondaires typiquement très difficiles à séparer du 2,6-DMN.

Nous avons réussi à trouver une voie pour fabriquer le 2,6-DMN par un procédé économique et simple, en partant d'un précurseur bon marché, ce procédé étant sélectif et comportant un minimum d'étapes. Nous décrivons dans les pages qui suivent notre procédé plus en détail. Nous vous prions de déposer une demande de brevet européen sur la base de ces informations. En cas de besoin, on pourrait déposer plus d'une demande. Des copies de ce que nous pensons être l'état de la technique le plus proche sont également fournies.

Le procédé que nous avons mis au point comprend les étapes suivantes :

- réaction du para-xylène (p-xylène) (I) avec le butène (II) pour conduire au p-(2-méthylbutyle)-toluène (III) ;
- déshydrocyclisation du p-(2-méthylbutyle)-toluène pour conduire au 2,6-diméthyl-naphtalène (2,6-DMN (IV)).

Ci-après on montre une illustration simplifiée du schéma réactionnel :



A présent on décrit chacune des étapes :

I. Préparation du p-(2-méthylbutyl)-toluène (III)

Dans la première étape, on réalise une réaction d'alkylation en faisant réagir du p-xylène avec du butène. Par la réaction d'alkylation on ajoute un groupe butyle à un groupe méthyle du xylène. Cette réaction peut former des produits soit à chaîne latérale droite (auquel cas le produit de la réaction est le p-(n-pentyl)-toluène), soit à chaîne latérale ramifiée (auquel cas le produit est le p-(2-méthylbutyl)-toluène) recherché. Le rapport existant entre les produits à chaîne ramifiée et les produits à chaîne droite varie quelque peu selon le catalyseur utilisé. Dans notre schéma réactionnel, il est très important d'éviter, autant que faire se peut, la formation de produits à chaîne droite tel que le p-(n-pentyl)-toluène. Si le p-(n-pentyl)-toluène est formé en quantités significatives, ce composé doit être éliminé (p.ex. par cristallisation fractionnée) avant l'étape de déshydrocyclisation. Si du p-(n-pentyl)-toluène est présent durant la réaction de déshydrocyclisation, il se produira des quantités significatives d'isomères du 2,6-DMN. Il est très difficile de séparer le 2,6-DMN de ces isomères.

En vue de réduire à un minimum la formation de produits à chaîne droite, la réaction doit avoir lieu en présence d'un catalyseur à base de métal alcalin sur un support. En principe, on peut utiliser n'importe quel métal alcalin, mais il est cependant préférable, pour des raisons économiques, d'utiliser du sodium, du potassium ou un mélange de ces deux métaux. Les métaux doivent être mis en œuvre sur un support. La réaction peut être effectuée avec le métal alcalin déposé sur un support classique. Les rendements les plus élevés en p-(2-méthylbutyl)-toluène (III) sont obtenus lorsque le support lui-même est basique.

Nous définissons un support basique comme étant un matériau qui désorbe le dioxyde de carbone à une température plus élevée qu'une alumine-alpha standard. Le procédé pour mesurer cette température de désorption et la nature précise de l'alumine-alpha standard à utiliser sont exposés dans le brevet US-A-1 000 000.

Des supports basiques particulièrement préférés sont constitués par le carbonate de sodium ou de potassium sous forme de poudre, car lorsqu'on utilise des catalyseurs déposés sur ces supports, il ne se forme quasiment pas de p-(n-pentyl)-toluène. Dans ce cas, aucune étape de séparation n'est nécessaire.

A. Préparation du catalyseur

On peut préparer un catalyseur à base de métal alcalin sur support convenant à notre réaction en introduisant le métal alcalin et le support, dans un rapport en poids d'1 partie de métal pour 0,5 à 500 parties de support, dans une enceinte fermée contenant un solvant organique sous atmosphère inerte. Le mélange résultant est agité à vitesse élevée, à une température typiquement comprise entre 30 et 60°C, pendant 1 à 5 heures. Le solvant organique utilisé est de préférence un des réactants.

Exemple

On introduit simultanément 3 parties de sodium métal et 97 parties de carbonate de potassium dans 200 parties de p-xylène. On chauffe le mélange à 50°C et on agite à vitesse élevée pendant 2 heures.

B. Préparation du p-(2-méthylbutyl)-toluène

Les réactants doivent être secs. Au besoin, une étape de séchage sera prévue. Le système réactionnel doit être exempt d'oxygène. La réaction est généralement effectuée à une température comprise entre 100 et 200°C. Au-dessous de 100°C, la réaction est trop lente. Au-dessus de 200°C, la sélectivité décroît. Le domaine de température préféré est de 110 à 180°C. On a typiquement utilisé une durée de réaction de 1 à 10 heures. Le procédé peut être mis en œuvre, en continu dans une enceinte réactionnelle tubulaire ou en discontinu dans une enceinte réactionnelle à charges successives. Lorsque le catalyseur perd de son activité, il peut être retiré du système et remplacé.

Exemple

Dans une enceinte réactionnelle maintenue à 120°C, on introduit, en suspension dans le p-xylène, le catalyseur au sodium sur du carbonate de potassium en tant que support obtenu dans l'exemple ci-dessus. On ajoute du p-xylène supplémentaire de façon à parvenir à un rapport en poids entre le p-xylène et le catalyseur de 10:1. On introduit ensuite lentement par bullage du butène dans l'enceinte réactionnelle pendant 5 heures. On sépare par filtration le p-(2-méthylbutyl)-toluène obtenu du catalyseur. On peut faire amener directement le produit à l'étape de déshydrocyclisation, sans autre purification.

II. Déshydrocyclisation en 2,6-diméthylnaphtalène (IV)

Cette réaction est mise en œuvre en phase gazeuse, en utilisant un catalyseur solide. De nombreux catalyseurs disponibles dans le commerce peuvent être utilisés. Les catalyseurs les plus adaptés sont à base de métaux du groupe du platine (p.ex. platine ou palladium) déposés sur un support constitué par un oxyde tel que l'oxyde de chrome, l'alumine, la silice ou une zéolite. La réaction est bien connue dans la littérature scientifique et il n'est pas nécessaire de la décrire plus en détail. Dans nos expériences, nous avons utilisé des catalyseurs comprenant du platine déposé sur une zéolite, étant donné que ces catalyseurs étaient disponibles dans notre usine.

A. Préparation du catalyseur

On peut utiliser un catalyseur au platine sur zéolite Y. Ce catalyseur peut être préparé par l'un quelconque des procédés connus. Typiquement le catalyseur est préparé par imprégnation de la zéolite avec une solution d'un composé du platine jusqu'à ce qu'une pâte se forme. Cette pâte est extrudée sous forme de pellets, qui sont séchés (quelques heures à une température légèrement supérieure à 100°C), puis calcinés (au moins 3 heures dans de l'air à 500-600°C). La teneur en platine du catalyseur doit être de 0,5 à 2,5% en poids.

B. Préparation du 2,6-DMN

La déshydrocyclisation peut être effectuée en faisant passer sur le catalyseur un gaz contenant de l'hydrogène et du p-(2-méthylbutyl)-toluène (III) à une température située dans le domaine allant de 150 à 400°C, de préférence comprise entre 200 et 300°C. Pour éviter les réactions secondaires, on ajoute souvent un gaz inerte, tel que l'azote, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau. Pour faciliter un transfert uniforme du matériau solide de départ dans la phase gazeuse, ce matériau peut être dissout dans un solvant tel qu'un hydrocarbure aromatique (benzène, toluène) ou aliphatique (hexane, heptane). On peut condenser le 2,6-DMN présent dans la phase gazeuse.

Exemple

Un catalyseur au platine sur zéolite est introduit dans un tube de quartz de 3 mm. On introduit ensuite du p-(2-méthylbutyl)-toluène (III) et un mélange 1:1 d'azote et d'hydrogène. Les conditions réactionnelles sont les suivantes : température de 310°C, pression de 1 bar, temps de contact 0,8 sec. Le rendement en 2,6-DMN est de 77,5%.

III. Purification du produit

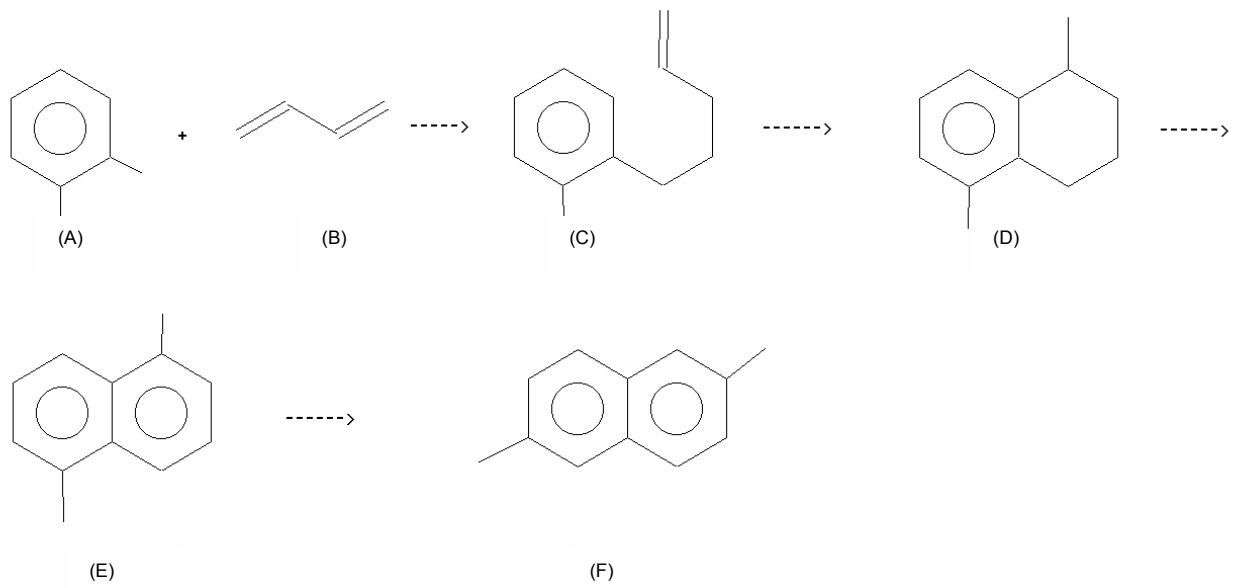
Le produit obtenu par déshydrocyclisation contient quelques impuretés et peut être purifié par distillation.

DOCUMENT 1 (État de la technique)

La présente demande est relative à un procédé de fabrication de dialkylnaphtalènes à partir d'alkylbenzènes. Les alkylbenzènes servant de matériaux de départ comprennent : le toluène, l'éthylbenzène et les ortho-, para- et méta-xylènes (o-, p- ou m-xylène).

5 Dans la première phase de la réaction, on fait réagir les alkylbenzènes avec des alcènes tels que le butène ou des diènes conjugués tels que le 1,3-butadiène ou l'isoprène, en présence de sodium métal déposé sur un support acide tel que les silices acides. Un support acide est un matériau qui désorbe du dioxyde de carbone à une température plus basse qu'une alumine-alpha standard. Le procédé pour mesurer cette température de désorption et la nature précise de l'alumine-alpha standard à utiliser sont exposés
10 dans le brevet US-A-1 000 000.

Le produit est un alkylbenzène modifié si on utilise un alcène ou un alcénylbenzène si on utilise un diène conjugué. Parmi les exemples de cette réaction, on trouve la réaction du butène ou du 1,3-butadiène avec le p-xylène ou la réaction du 1,3-butadiène avec
15 l'o-xylène. Les alkylbenzènes ou les alcénylbenzènes sont cyclisés dans une deuxième étape pour conduire à des dialkyltétralines. Les dialkyltétralines peuvent être déshydrogénées pour conduire à des dialkylnaphtalènes. Les dialkylnaphtalènes ainsi obtenus peuvent être isomérisés pour fournir d'autres isomères. Si on utilise l'o-xylène (A) et le 1,3-butadiène (B) comme matériaux de départ, ce schéma réactionnel fournit
20 alors une voie économiquement viable pour la production du 2,6-diméthylnaphtalène. Ce schéma réactionnel particulier est illustré et exemplifié ci-dessous :



Exemple

Préparation du catalyseur

- 5 On insuffle de l'azote sec de pureté élevée dans de l'o-xylène (point d'ébullition : 144°C). On ajoute du sodium métal sous agitation rapide. On mélange cette suspension avec de la silice acide anhydre, sous agitation rapide à 50°C. Le solvant est chassé par distillation à 145-170°C, laissant un catalyseur constitué de sodium métal déposé sur un support de silice.

Réaction

- On introduit sous agitation le catalyseur (5 g) dans de l'o-xylène (1 mol) et on chauffe à une température de 140-145°C pendant 1 heure. On y introduit du 1,3-butadiène
- 5 (0,1 mol) en l'espace de 3 heures. On refroidit ensuite le mélange réactionnel à 100°C et on le laisse au repos pendant 30 minutes. Le catalyseur est séparé de la phase liquide par filtration et le produit est séparé par distillation sous une pression de 3 kPa. Le produit liquide contenait 88,1% de 5-(o-tolyl)-pentène (C). Le principal produit
- 10 secondaire obtenu était du o-(2-méthylbutényl)-toluène . La cyclisation de (C) en solution dans du toluène par chauffage en présence d'un catalyseur solide à base d'acide phosphorique et la déshydrogénation sous hydrogène à 400°C de la 1,5-
- diméthyltétraline (D) ainsi obtenue en présence d'un catalyseur constitué par 0,3% de Pt déposé sur de l'alumine conduisent au 1,5-diméthylnaphtalène (E).
- 15 Le 1,5-diméthylnaphtalène a été isomérisé en présence d'un catalyseur à base de mordénite liée à de l'alumine à 350-400°C pour fournir un mélange contenant 10% de 1,5-diméthylnaphtalène, 43% de 2,6-diméthylnaphtalène (F), 44% de 1,6-diméthylnaphtalène et 3% d'autres composés. Le 2,6-diméthylnaphtalène peut être séparé par chromatographie.

Revendications

1. Procédé de fabrication de dialkylnaphtalènes, comprenant les étapes suivantes :
 - a) Réaction d'un alkylbenzène avec un alcène ou un diène conjugué, en présence d'un catalyseur constitué de sodium métal déposé sur un support acide.
 - b) Cyclisation du produit ainsi obtenu pour fournir une dialkyltétraline.
 - c) Déshydrogénation de la dialkyltétraline en dialkylnaphtalène.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le dialkylnaphtalène obtenu est isomérisé.

DOCUMENT 2 (État de la technique)

Nous avons développé un procédé pour produire efficacement du 2,6-diméthylnaphtalène, dans lequel du p-(2-méthylbutyl)-toluène ou du p-(2-méthylbutényl)-toluène en tant que matière première est soumis à une réaction de déshydrocyclisation en présence d'un catalyseur comprenant un des métaux appartenant au groupe du platine déposé sur un support. Le métal est typiquement du platine ou du palladium présent à raison de 0,5 à 2,5% en poids par rapport au catalyseur. Tout support peut être utilisé, y compris l'alumine, la silice, une zéolite (p.ex. la zéolite Y) ou l'oxyde de chrome. Le procédé précité permet de produire du 2,6-diméthylnaphtalène de pureté élevée, avec un rendement élevé et à un faible prix de revient.

Le processus de déshydrocyclisation est réalisé en faisant passer sur le catalyseur à une température située dans le domaine de 150 à 400°C, de préférence comprise entre 200 et 300°C, un gaz contenant de l'hydrogène et la matière première. Pour éviter les réactions secondaires, on ajoute un gaz inerte tel que l'azote, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau. Le 2,6-DMN ainsi obtenu est condensé à partir de la phase gazeuse. Pour faciliter un transfert uniforme du matériau solide de départ dans la phase gazeuse, ce matériau peut être dissout dans un solvant tel qu'un hydrocarbure aromatique (benzène, toluène) ou aliphatique (hexane, heptane).

TELECOPIE DU DEPOSANT

URGENT !!!

**Objet : Notre demande de brevet qui vous a été envoyée vendredi dernier
(procédé de préparation du 2,6-DMN)**

Peu après l'envoi de la lettre dans laquelle nous vous demandions de rédiger ladite demande, le chef de projet m'a fait savoir que des essais supplémentaires avaient été effectués en rapport avec la première étape de notre procédé (alkylation). Il apparaît que la réaction mise en œuvre dans cette étape peut être utilisée dans d'autres procédés très intéressants du point de vue économique.

Nous avons constaté que la réaction d'alkylation peut être effectuée avec tout alkylbenzène et tout alcène en présence d'un catalyseur constitué par un métal alcalin déposé sur un support pour fournir des produits alkylés. En outre, on peut faire réagir un diène conjugué (tel que le 1,3-butadiène) avec un alkylbenzène en utilisant le même catalyseur, auquel cas le produit de la réaction est un alcénylbenzène.

Les essais montrent, indépendamment du fait que le matériau de départ soit un alcène ou un diène conjugué, que le choix précis du support catalytique influe sur la proportion de produits à chaîne ramifiée et de produits à chaîne droite, précisément de la même manière que celle que nous avons pu observer pour la réaction entre le p-xylène et le butène.

On peut déshydrocycliser les alcénylbenzènes pour fournir des naphtalènes substitués, en utilisant précisément les mêmes catalyseurs et conditions de réaction que pour les alkylbenzènes.

Ces essais nous ont amenés à la conclusion importante selon laquelle le 1,3-butadiène peut servir de matériau de départ au lieu du butène dans notre procédé d'obtention du 2,6-DMN. Dans ce cas, le produit de la première étape de notre procédé sera le p-(2-méthylbutényl)-toluène. On peut déshydrocycliser ce composé en 2,6-DMN exactement dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le p-(2-méthylbutyl)-toluène. L'utilisation du 1,3-butadiène est très intéressante d'un point de vue commercial et devrait être protégée si possible.

J'espère que cette information peut être prise en considération lors de la rédaction de la demande.