

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/000760 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07B 37/00, C07C 6/08

(74) Mandataires : COLOMBET, Alain etc.; Cabinet Lavoix,
2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/001891

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 juin 2003 (19.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
02/07742 21 juin 2002 (21.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCI-
ENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange,
F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BASSET,
Jean-Marie [FR/FR]; 18bis, chemin Gilliard, F-69300
CALUIRE (FR). THIVOLLE-CAZAT, Jean [FR/FR];
5 rue Gambetta, F-69270 FONTAINES SUR SAONE
(FR). TAOUFIK, Mostafa [MA/FR]; 29, Avenue Maurice
Ravel, F-69140 RILLIEUX-LA-PAPE (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR ALKYLATING AROMATIC RING COMPOUNDS WITH ALKANES

(54) Titre : PROCEDE D'ALKYLATION DE COMPOSES A NOYAU AROMATIQUE PAR DES ALCANES

(57) Abstract: The invention concerns a method for performing one or several aromatic substitutions on a compound (A) comprising at least an aromatic ring, which consists in grafting an alkyl fragment on the aromatic ring of a compound (A) by reacting said compound (A) with one or several linear or branched alkanes or linear or branched alkyl chains (B) having more than two carbon atoms, in the presence of a catalyst based on a metal M capable of catalyzing an alkane metathesis reaction. The catalyst preferably comprises a metal M-hydrocarbyl complex, optionally in hydride form, in particular grafted and dispersed on a solid support. The metal M can be selected among transition metals, lanthanides and actinides.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé permettant d'effectuer une ou plusieurs substitutions aromatiques sur un composé (A) comportant au moins un noyau aromatique, dans lequel on greffe un fragment alkyle sur le noyau aromatique d'un composé (A) en faisant réagir ce composé (A) avec un ou plusieurs alcanes linéaires ou ramifiés ou chaînes alkyles linéaires ou ramifiées (B) ayant plus de deux atomes de carbone, en présence d'un catalyseur à base d'un métal M, susceptible de catalyser une réaction de métathèse d'alcanes. Le catalyseur comprend de préférence un complexe métal M-hydrocarbyle, éventuellement sous forme d'hydruure, notamment greffé et dispersé sur un support solide. Le métal M peut être choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides et les actinides.

WO 2004/000760 A1

Procédé d'alkylation de composés à noyau aromatique par des alcanes.

La présente invention est relative à un procédé permettant d'effectuer une ou plusieurs substitutions aromatiques sur un composé (A) comportant au moins un noyau aromatique, notamment à un procédé d'alkylation de composés aromatiques.

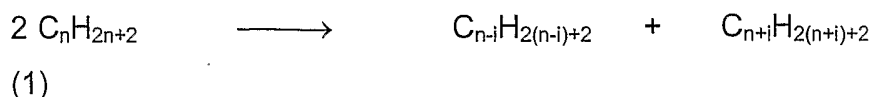
Les réactions d'alkylation de cycles aromatiques sont connues depuis longtemps sous le nom de procédés Friedel et Crafts (Olah : « Friedel-Crafts and related reactions », Interscience, New York, 1963-1965). Ces réactions sont particulièrement intéressantes pour la synthèse, à partir du benzène, de l'éthylbenzène, lui-même précurseur du styrène ; ces réactions permettent aussi la production du cumène et des alkylbenzènes supérieurs. Divers agents d'alkylation peuvent être utilisés, comme les halogénures d'alkyle, les alcools et les oléfines. Dans tous les cas, on emploie des catalyseurs à base d'acides de Lewis, tels que AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , ZrCl_4 , SnCl_4 . A titre d'exemple, on peut citer l'éthylation du benzène en phase liquide. Des procédés en phase gazeuse existent également, et l'on utilise alors des catalyseurs à base de H_3PO_4 supporté, de silicates d'aluminium, de $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou encore de zéolithes, comme la ZSM-5. Outre les problèmes de corrosion, ces réactions nécessitent la préparation d'oléfines par des procédés coûteux de déshydrogénation, ce qui a conduit à des travaux dont l'objectif étaient de permettre d'employer directement des alcanes. Des études récentes rapportent l'emploi de platine supporté sur zéolithe, comme la ZSM-5, pour catalyser l'alkylation directe du benzène avec l'éthane ou les alcanes légers de C_2 à C_4 . Ces réactions doivent cependant être conduites à des températures élevées, de 400 à 500°C (US-A-4 899 008, JP-A-11199527, S. Kato et al. Catal. Lett. 2001, 73, 175).

L'alkylation de cycles aromatiques avec des alcanes reste cependant un domaine mal connu, peu développé ou utilisant essentiellement des catalyseurs acides ; un tel processus suppose la formation d'une liaison carbone-carbone qui est rarement observée dans d'autres types de réactions impliquant des alcanes,

par exemple avec des catalyseurs métalliques. Un certain nombre de réactions sont connues pour transformer des alcanes en d'autres alcanes, comme par exemple les réactions d'hydrogénolyse consistant en des coupures de liaisons C-C par l'hydrogène. On connaît également les réactions d'isomérisation qui
 5 transforment un alcane en l'un de ses isomères, par exemple le butane en isobutane. Toutes ces réactions sont généralement réalisées à des températures relativement élevées et en présence de catalyseurs à base de métaux, notamment de transition, sous forme massique ou sous forme de films, ou bien encore sous forme de particules métalliques supportées sur oxydes. Ainsi, le
 10 catalyseur peut être de type noir de nickel, Ni/SiO₂, noir de platine, Pt/SiO₂, Pd/Al₂O₃ ou film de tungstène ou encore film de rhodium éventuellement allié avec du cuivre, de l'étain, de l'or ou de l'argent. Dans certaines conditions, on a pu observer des réactions d'homologation transformant un alcane donné en ses homologues supérieurs. Cependant ces processus d'homologation restent
 15 généralement très minoritaires par rapport aux réactions parallèles d'hydrogénolyse ou d'isomérisation, et leur performances sont très faibles.

Dès lors, la découverte de procédés permettant de transformer les alcanes par formation de liaisons C-C s'avérerait nécessaire dans le but d'une valorisation des alcanes en particulier ceux de bas poids moléculaire.

20 Dans ce sens, la demande de brevet WO-A-9802244 décrit un procédé de métathèse d'alcanes dans lequel un alcane réagit avec lui-même ou plusieurs alcanes réagissent entre eux, en présence d'un catalyseur approprié. Une réaction de métathèse est une réaction permettant de transformer un alcane donné en un mélange de ses homologues inférieurs et supérieurs par des
 25 étapes concomitantes de clivage et de formation de liaisons C-C. La réaction peut s'écrire selon l'équation suivante (1) :



où $i = 1, 2, 3, \dots, n-1$

30 et n supérieur ou égal à 2.

Le catalyseur est à base d'hydruire métallique greffé et dispersé sur un oxyde solide. Les métaux sont choisis notamment parmi ceux des groupes 5 et 6 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments (tel que défini par IUPAC en 1991 et illustré dans « Hawley's Condensed Chemical Dictionary », 12^{ème} édition, de R.L. Lewis, Sr., publié par V.N. Reinhold Company, New York, 1993), comme notamment le tantale, le chrome ou le tungstène. La préparation du catalyseur comporte une étape de greffage d'un précurseur organométallique polyalkyle sur le support, suivie d'une réaction d'hydrogénolyse des ligands alkyles pour former un hydruire métallique. WO-A-0027781 réalise la métathèse d'alcanes à l'aide d'un catalyseur qui est le précurseur du catalyseur selon le document précédent, avant son hydrogénolyse. La réaction décrite dans ces documents est une métathèse des liaisons sigma C-C des alcanes. Enfin, WO-A-0104077 applique une méthode similaire entre un alcane et le méthane.

Contre toute attente, les inventeurs ont trouvé qu'il était possible de réaliser une alkylation de noyaux aromatiques, à savoir le greffage d'une chaîne alkyle (méthyle inclus) sur un carbone sp^2 d'un noyau ou structure aromatique (substitution aromatique), en faisant réagir un alcane sur un composé comportant au moins un cycle ou noyau aromatique. Cela peut être réalisé avec une grande sélectivité et dans des conditions opératoires favorables, à basse température, en particulier à des températures inférieures à 400°C.

L'invention trouve des applications dans des domaines variés, e.g. le domaine des pétroles, des carburants, des polymères, de la chimie en synthèse organique, par exemple pour l'obtention d'hydrocarbures aromatiques substitués. L'un des intérêts est notamment de valoriser des alcanes légers et des produits aromatiques en formant des composés industriellement plus intéressants.

L'invention a donc pour objet un procédé permettant d'effectuer une ou plusieurs substitutions aromatiques sur un composé (A) comportant au moins un noyau aromatique, procédé dans lequel on greffe un fragment alkyle sur le noyau aromatique d'un composé (A), par une réaction de métathèse croisée, en faisant réagir ce composé (A) avec un ou plusieurs alcanes linéaires ou ramifiés ou chaînes alkyles linéaires ou ramifiées (B) ayant plus de deux atomes de

carbone, en présence d'un catalyseur à base d'un métal M capable de catalyser une réaction de métathèse d'alcanes. Par chaîne alkyle, on entend un radical alkyle porté par un composé, e.g. un composé aromatique, un composé à noyau aromatique ou un composé cyclique saturé ou partiellement saturé. Le procédé de l'invention vise plus particulièrement l'alkylation d'un composé (A) non substitué, c'est-à-dire ne comportant pas de substituant alkyle.

Le catalyseur est un catalyseur à base d'un métal M capable ou connu pour catalyser des réactions de métathèse d'alcanes. Il s'agit par exemple d'un catalyseur tel que décrit dans WO-A-9802244, WO-A-0027781 ou WO-A-0104077. Les catalyseurs de l'invention peuvent être notamment définis ainsi : catalyseur comprenant un complexe M-hydrocarbyle, de préférence greffé et dispersé sur un support solide, le complexe étant éventuellement sous forme d'hydrure, notamment par traitement du complexe précédent par l'hydrogène. Les ligands hydrocarbyles sont essentiellement composés de carbone et d'hydrogène et peuvent être notamment des radicaux alkyles, alkylidènes ou alkylidynes, comme on le verra plus loin.

Sans vouloir être lié à la théorie, il paraît probable que ces catalyseurs jouent le rôle de précurseurs catalytiques. Lorsqu'il sont mis en présence des alcanes ou des chaînes alkyles et d'un noyau aromatique, ces catalyseurs tendent à former un complexe métal-alkyl nouveau et/ou un complexe métal-aryl qui seraient des espèces catalytiquement actives.

Le métal M peut être un métal de transition, notamment choisi parmi ceux des groupes 3, 4, 5 et 6 de la classification périodique des éléments, ainsi que parmi les lanthanides et actinides. On peut par exemple choisir le métal parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le cérium et le néodyme. On préfère un métal choisi parmi les métaux des colonnes 4, 5 et 6, particulièrement le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène et le tungstène.

Les complexes métalliques selon l'invention sont de préférence supportés ou greffés et dispersés sur un support solide, par exemple oxyde ou sulfure.

Parmi les supports de type oxyde, on peut citer de manière préférée la silice cristallisée ou amorphe, les silices mésoporeuses, l'alumine, les silices-alumines, les zéolithes les argiles naturelles, les silicates d'aluminium, l'oxyde de titane, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de niobium ou de zirconium. Le support solide
 5 peut encore être un oxyde métallique ou réfractaire, notamment modifié par un acide tel qu'une zircone sulfatée ou une alumine sulfatée. Le support solide peut aussi être un sulfure métallique tel qu'un sulfure de molybdène ou de tungstène, une alumine sulfurée ou un oxyde métallique sulfuré.

Parmi les catalyseurs préférés, on peut citer les hydrures de tantale, de tungstène ou de chrome, greffés et dispersés sur une silice ou une silice-
 10 alumine.

D'autres caractéristiques et particularités des catalyseurs utilisables dans l'invention apparaîtront plus loin.

La réaction selon l'invention assure la métathèse des liaisons sigma-C-C
 15 du ou des alcanes comportant une telle liaison, ou d'un substituant alkyle, e.g. un substituant porté par un cycle, et le transfert d'un fragment alkyle à partir de l'alcane ou du substituant alkyle, sur le noyau du composé aromatique. Ainsi, à partir d'un alcane ou d'une chaîne alkyle et d'un composé aromatique non substitué il est possible d'obtenir directement un composé aromatique substitué
 20 par un groupe alkyle. Par exemple, éthane et benzène produisent du toluène et du méthane.

La réaction peut s'écrire d'une façon générale selon l'équation (2):



Avec - i = 1, 2, 3...n, notamment i = 1

25 - n égal ou supérieur à 2

- ArH = composé ou noyau aromatique.

L'invention permet ainsi la transformation directe de composés à noyau aromatique et notamment de composés aromatiques *per se* en produits substitués par une ou plusieurs chaînes alkyles $\text{C}_i\text{H}_{2i+1}$ sur le ou les noyaux ou
 30 structures aromatiques.

En présence du composé (B) ou d'un dérivé du composé (B) de départ, la réaction peut se poursuivre par une réaction de métathèse entre l'alcane ou la chaîne alkyle et le substituant porté par le composé (A), ce qui conduit à l'allongement du ou des substituants alkyles du composé (A).

5 L'aromaticité d'un noyau ou d'une structure peut être caractérisée par le fait que ledit noyau ou ladite structure comporte un nombre total d'électrons π répondant à la règle de Hückel à savoir que le nombre d'électrons π est donné par la formule $4r+2$ où r est un nombre entier supérieur ou égal à zéro (Jerry March, Advanced Organic Chemistry (Reactions, Mechanisms, and Structure),
10 Third Edition, pages 37-64, voir notamment page 59 | 18-21). Les noyaux aromatiques ont la capacité de subir une substitution aromatique conformément à l'invention.

Les composés (A) sont de préférence des composés contenant un ou plusieurs cycles aromatiques, mais ne comportant pas de substituant hydrocarboné sur leur(s) noyau(x) aromatique(s) tel qu'une chaîne alkyle linéaire
15 ou ramifiée. Le procédé permet l'alkylation du ou des noyaux aromatiques, c'est-à-dire le greffage d'un groupe alkyle sur un carbone du noyau. La réaction peut se poursuivre par le greffage d'autres groupes alkyles et/ou par l'accroissement des chaînes alkyles greffées.

20 Lorsqu'il y a plusieurs cycles aromatiques, ils peuvent être soit accolés, soit liés par une liaison C-C ou encore par une chaîne hydrocarbonée saturée ou non. Le procédé peut encore s'appliquer à de tels composés qui sont hétérocycliques ou comportent un ou des hétérocycles, e.g. à 5 ou 6 atomes, comportant un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, Si ou P.

25 L'invention peut notamment s'adresser à des composés aromatiques *per se* monocycliques ou polycycliques.

Ces composés peuvent notamment être définis par la formule générale suivante (3): composé comportant au moins un cycle aromatique, notamment de 1 à 6 cycles aromatiques, de préférence de 1 à 2, ces cycles, lorsqu'il y en a
30 plusieurs, étant soit accolés, soit non accolés et de préférence reliés par une liaison C-C (ces carbones étant des carbones des cycles) ou par une chaîne

hydrocarbonée, saturée ou non, ramifiée ou non, comportant de 1 à 20 atomes de carbone (C), notamment de 1 à 10 C, de préférence de 1 à 5 C, et éventuellement un ou des hétéroatomes tels que O, S, N, Si ou P, les cycles aromatiques renfermant eux-mêmes notamment de 3 à 22 C, de préférence de 6 à 10 C, et pouvant éventuellement comporter un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, Si ou P. Parmi les composés répondant à la formule (3), on trouve les composés aromatiques *per se*.

Le cas préféré de l'invention est le benzène. D'autres exemples sont le cyclodécapentaène, le cyclotétradécaheptaène, l'annulène, le naphthalène, l'acénaphène, l'anthracène, le phénanthrène, le triphénylène, le pyrène, le coronène. Dans les composés comportant plusieurs cycles aromatiques non accolés, on peut citer à titre d'exemples le biphenyle, le diphenylméthane, les diphenyléthanes, les diphenylpropanes, le diphenylacétylène et les cis- et trans-stilbènes. Le composé peut encore être ionique tel que les cations cyclopropénylium ou tropylium ou l'anion cyclopentadiénure. Des exemples de composés comportant un hétéroatome sont le furane, le benzofurane, le thiophène, le benzothiophène, le pyrrole, l'indole, le pyrazole, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, l'isoxazole, l'isothiazole, le phosphole, la pyridine, la quinoléine, la pyridazine, la pyrimidine, les pyrazines, les triazines, la phosphorine.

En variante, les composés (A) peuvent être des composés contenant un ou plusieurs cycles aromatiques et comportant, sur le ou au moins l'un des cycles aromatiques, un substituant hydrocarboné tel qu'une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, ceux-ci, lorsqu'ils sont présents, étant préférentiellement placés dans la chaîne principale ou secondaire plutôt qu'en bout de chaîne. Lorsqu'il y a plusieurs cycles aromatiques, ils peuvent être soit accolés soit liés par une liaison C-C ou encore par une chaîne hydrocarbonée saturée ou non.

Ces composés (A) substitués peuvent notamment être définis par la formule générale (4) suivante : composé répondant à la formule (3) supra et comportant en outre au moins un substituant hydrocarboné tel qu'une chaîne

alkyle linéaire ou ramifiée, comportant au total notamment de 1 à 30 C, de préférence de 1 à 5 C pour les linéaires et de préférence de 4 à 6 C pour les ramifiés, et pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, ceux-ci, lorsqu'ils sont présents, étant préférentiellement placés dans la chaîne principale ou secondaire plutôt qu'en bout de chaîne. On peut citer à titre d'exemples le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, les propylbenzènes, les phényltoluènes, les phényl-éthylbenzènes.

Lorsque notamment le cycle aromatique porte une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en substitution, la réaction de métathèse permet de greffer un groupe alkyle sur le noyau aromatique. La croissance des chaînes alkyles présentes sur le composé peut être observée, notamment en présence de composé (B) ou de ses dérivés, et de catalyseur.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de l'invention, appliqué à des composés de formule (4), notamment composés substitués par un ou des alkyles linéaires ou ramifiés, est employé pour produire un mélange contenant des composés (4a) comportant au moins un substituant alkyle supplémentaire et des composés (4b) dont le substituant alkyle d'origine a éventuellement subi une métathèse, c'est-à-dire a été transformé en l'un de ses homologues supérieurs ou inférieurs, notamment homologues supérieurs. Ce composé (4b) ou certains de ceux-ci peuvent eux-mêmes comporter en plus au moins un substituant alkyle supplémentaire.

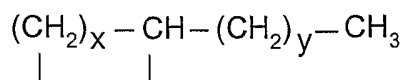
Les composés à noyau(x) aromatique(s) convenant à la réalisation du procédé selon l'invention peuvent être également générés in situ, par déshydrogénation des hydrocarbures saturés correspondants, lors de la mise en œuvre du catalyseur de l'invention et dans les conditions réactionnelles de l'invention. En d'autres termes, la mise en œuvre de l'invention sur ces hydrocarbures précurseurs conduit à la formation du composé à noyau(x) aromatique(s) correspondant, puis de son alkylation. On peut citer à titre d'exemple le cyclohexane, le cyclohexène et le cyclohexadiène, précurseurs du benzène, le méthylcyclohexane, précurseur du toluène, la décaline et la tétraline, précurseurs du naphtalène.

Lors de la mise en œuvre du procédé de l'invention, le composé (A) de départ peut comprendre une seule espèce de composé (A) ou un mélange de deux espèces au moins.

Les composés (B) convenant à la réalisation du procédé selon l'invention peuvent être choisis parmi les alcanes linéaires de formule générale (5) C_mH_{2m+2} dans laquelle m est un nombre entier supérieur ou égal à 2, notamment qui peut aller de 2 à 50, notamment de 2 à 30, de préférence de 2 à 5. Des exemples préférés sont le l'éthane, le propane, le butane et le pentane.

Il peut aussi s'agir d'alcanes ramifiés de formule générale (6) C_nH_{2n+2} dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 4, notamment qui peut aller de 4 à 50, notamment de 4 à 30, de préférence de 4 à 6 C. Des exemples préférés sont l'isobutane, l'isopentane, le méthyl-2-pentane, le méthyl-3-pentane, le diméthyl-2,3-butane.

Le composé (B) peut aussi être un hydrocarbure mono- ou poly-cyclique, par exemple comportant un cycle aromatique ou un cycle saturé ou partiellement saturé, substitué par au moins une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée. La réaction fait intervenir cette chaîne alkyle de ces composés hydrocarbonés. A titre d'exemple, on peut citer les hydrocarbures cycliques de formule générale (7) C_qH_{2q} où q est compris entre 4 et 50, de préférence entre 4 et 30, à un ou plusieurs cycles, et substitués avec au moins une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée ; il s'agit de préférence d'un composé de formule (8) suivante :



où:

- x est supérieur ou égal à 2, notamment compris entre 2 et 22;
- y est supérieur ou égal à 0, notamment compris entre 0 et 26.

Le procédé peut encore s'appliquer à des composés similaires comportant un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N ou encore P, ceux-ci étant préférentiellement placés dans la chaîne principale ou secondaire plutôt qu'en bout de chaîne.

Il peut s'agir des composés à noyau(x) aromatique(s) substitués de formule (4).

Les composés (A) et (B) de départ peuvent comprendre une seule espèce ou un mélange de deux espèces au moins.

5 Le procédé selon l'invention peut être réalisé en discontinu ou en continu, c'est-à-dire dans un réacteur statique ou bien un réacteur à recyclage ou encore un réacteur dynamique. Il peut être réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide. Il peut être réalisé en phase gazeuse et en réacteur dynamique pour un fonctionnement continu. Ainsi, un flux de composé (B) gazeux peut être amené
10 au contact d'un, ou amené à traverser un lit de composé (A) liquide, pour se charger de la tension de vapeur de ce composé (A). Le mélange gazeux obtenu est ensuite conduit au contact du catalyseur. On peut aussi mettre en présence directement le catalyseur solide, le composé (A) liquide et le composé (B) gazeux, notamment dans un réacteur statique. Le catalyseur peut être en
15 suspension. On peut travailler en phase liquide, dans le composé (B) à l'état liquide, lorsque le composé (A) est solide dans les conditions standards, le catalyseur étant mis en suspension dans le liquide.

Le procédé peut être réalisé en présence d'un agent inerte, liquide ou gazeux tel que l'azote, l'hélium ou l'argon.

20 Le procédé peut être réalisé à une température allant de -30 à 400°C, de préférence de 0 à 300°C, mieux encore de 100 à 250 °C. La pression peut varier de 10^{-3} à 30 MPa, de préférence de 10^{-2} à 10 MPa.

Dans le procédé selon l'invention, le ou les composés (A) et le ou les composés (B) peuvent être ajoutés au catalyseur en une ou plusieurs fois et de
25 différentes manières, séparément et dans n'importe quel ordre, ou simultanément ou encore pré-mélangés. Le composé (A) et le ou les composés (B) peuvent être utilisés dans des rapports molaires A/B variant de 500/1 à 1/500, de préférence de 200/1 à 1/200, en particulier de 100/1 à 1/100. Le procédé de l'invention peut ne faire intervenir que le catalyseur et un ou
30 plusieurs composés (A) de formule (4).

La proportion de catalyseur présent dans le mélange réactionnel constitué par le composé (A) et le ou les composés (B) peut être tel que le rapport molaire du composé (A) au métal M varie de 10/1 à $10^5/1$, de préférence de 50/1 à $10^4/1$, en particulier de 100/1 à $10^3/1$.

5 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un composé (B) et d'un catalyseur conforme à l'invention, pour l'alkylation d'un composé (A), permettant le greffage d'un substituant alkyle, notamment méthyle, sur le noyau aromatique. L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un catalyseur selon l'invention, à base d'un métal M, susceptible de catalyser une réaction de métathèse d'alcanes, 10 pour le greffage d'un ou plusieurs groupes alkyles, notamment méthyles, sur le noyau aromatique d'un ou plusieurs composés (A) ou leurs précurseurs saturés. Ces autres objets de l'invention peuvent reprendre les différentes caractéristiques décrites par ailleurs au regard de la méthode d'alkylation.

L'invention a en particulier pour objet de telles utilisations, pour le greffage 15 d'un substituant alkyle, notamment méthyle, sur le noyau aromatique d'un composé de formule (3) ou d'un composé de formule (4).

De façon tout à fait préférée, les catalyseurs selon l'invention sont obtenus à partir d'un complexe organométallique de formule (9) suivante:



20 (9)

dans laquelle :

- M est un métal de transition notamment choisi parmi ceux des groupes 3, 4, 5 et 6 de la classification périodique des éléments, ainsi que parmi les lanthanides et actinides. On peut par exemple 25 choisir le métal parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le cérium et le néodyme. On préfère un métal choisi parmi les métaux des colonnes 4, 5 et 6 citées précédemment, particulièrement le titane, le zirconium, le vanadium, 30 le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène et le tungstène.

- les groupements R sont des ligands hydrocarbyles, identiques ou différents, saturés ou non, de préférence aliphatiques ou alicycliques, notamment en C1 à C20, de préférence en C1 à C10, liés au métal M par un ou plusieurs carbones, les liaisons métal-carbone pouvant être aussi des liaisons simples, doubles ou triples, ces ligands pouvant éventuellement comporter des atomes autres que C ou H, par exemple Si,
- a est inférieur ou égal à la valence de M qui peut être 3, 4, 5 ou 6.

Les groupements R peuvent notamment être (i) des radicaux reliés à M par une liaison simple, ou radicaux alkyles tels que méthyle, éthyle, propyle, néopentyle, allyle, éthyne, benzyle, triméthylsilylméthyle (ou néosilyle), bis(triméthylsilyle)méthyle, cyclopentadiényle, (2i) des radicaux reliés à M par une double liaison, ou radicaux radicaux alkylidènes, tels que néopentylidène, méthylidène, éthylidène, propylidène, allylidène, (3i) des radicaux reliés à M par une triple liaison, ou radicaux alkylidyne, tels que néopentylidyne, éthylidyne, propylidyne, allylidyne, méthylidyne ou (5i) des mélanges tels que néopentyle-néopentylidène ou néopentyle-néopentylidyne.

Les mélanges néopentyle-néopentylidène et néopentyle-néopentylidyne sont particulièrement intéressants en complexe avec le tantale, respectivement le tungstène.

Selon un mode de réalisation particulièrement approprié à la mise en oeuvre du catalyseur solide, on effectue la dispersion et le greffage du composé organométallique sur un support solide anhydre par exemple un oxyde ou un sulfure. La réaction de greffage conduit généralement à la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques entre le métal et des atomes du support, par exemple des atomes d'oxygène dans le cas de supports de type oxyde. Le support solide, par exemple la silice, est soumis à un traitement thermique poussé (dans le dessein d'assurer une déshydratation et une déshydroxylation), notamment entre 200 et 1100°C pendant plusieurs heures (par exemple de 10 à 20 heures). Bien entendu, l'homme de l'art prendra garde à ne pas dépasser la température de dégradation ou de limite de stabilité de l'oxyde solide qu'il a

choisi d'utiliser. Par exemple, pour la silice, on effectue la déshydratation entre 200 et 700°C, de préférence aux environs de 500°C, pour une réaction de simple déshydratation ou à une température supérieure à 500°C si l'on souhaite obtenir, en plus, la formation de ponts siloxanes en surface.

5 Pour transférer et greffer le complexe sur le support solide, on peut procéder notamment par sublimation ou par imprégnation à partir d'une solution.

Dans le cas de la sublimation, le complexe organométallique à l'état solide est chauffé sous vide et dans des conditions de température assurant sa sublimation et sa migration à l'état de vapeur sur le support solide, qui lui se
10 trouve préférentiellement à l'état pulvérulent ou sous forme de pastilles ou analogues. La sublimation est notamment réalisée entre 50 et 150°C, de préférence aux environs de 80°C. Le dépôt peut être contrôlé par exemple par spectroscopie infra-rouge.

Le greffage se fait par réaction du complexe avec les groupements
15 fonctionnels du support (par exemple OH, Si-O-Si, etc. pour la silice). Le greffage sera de préférence conduit à une température supérieure ou égale à la température ambiante.

Il peut être souhaitable d'éliminer l'excès de complexe n'ayant pas réagi et s'étant simplement adsorbé à la surface de l'oxyde, par une sublimation inverse.

20 Par la suite, on peut effectuer ou non un traitement sous hydrogène ou en présence d'un autre agent réducteur approprié, dans des conditions conduisant à transformer tout ou partie des atomes de métal en hydrures par hydrogénolyse ou réduction des ligands hydrocarbonés. On peut notamment travailler sous une pression d'hydrogène comprise entre 10^{-3} et 10 MPa, mais de préférence à la
25 pression atmosphérique. En ce qui concerne la température, on peut travailler entre 25 et 400°C, plus généralement aux environs de 150°C. La réaction est conduite sur une durée suffisante, ce qui peut aller par exemple de 1 h à 24 h, notamment de 10 à 20 h, en particulier 15 h environ.

Dans la méthode générale qui vient d'être décrite, on peut remplacer la
30 sublimation par une réaction de greffage en solution. Dans ce cas, le complexe organométallique est en solution dans un solvant organique classique, tel que

benzène, toluène, pentane, éther, la condition étant d'être en milieu très anhydre. La réaction s'effectue par mise en suspension du support solide, de préférence pulvérulent, dans cette solution de complexe métallique, ou encore par toute autre méthode assurant un contact adéquat entre les deux milieux. La
5 réaction peut être conduite à la température ambiante et plus généralement entre 25 et 150°C. Comme dans le cas de la sublimation, il est souhaitable d'éliminer l'excès de complexe n'ayant pas réagi par un lavage du support avec du solvant neuf.

Ces catalyseurs présentent notamment les caractéristiques suivantes :

10 - très bonne dispersion du métal sur l'oxyde ou le support solide, cette dispersion étant en grande partie, majoritairement ou totalement monoatomique s'agissant du métal ;

- la liaison entre l'atome métallique et l'oxygène de l'oxyde solide est très forte et permet de maintenir l'état de dispersion atteint ;

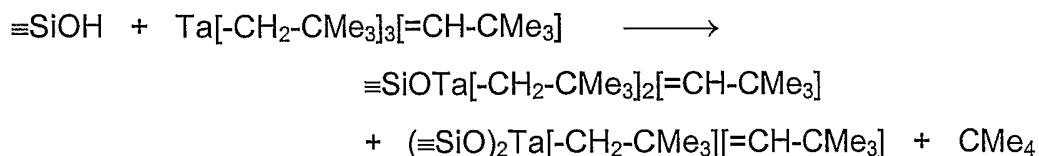
15 - le métal fixé sur le support est dans un état d'insaturation poussé; sa couche électronique d présente un fort déficit en électrons (moins de 16 électrons); dans les cas observés, on se situe aux environs de 10 électrons.

Le catalyseur peut être préparé par d'autres méthodes, utilisant d'autres précurseurs dans la mesure où ils conduisent à un hydruure métallique ou un
20 complexe avec des ligands hydrocarbyles du métal M susceptibles de catalyser une réaction de métathèse d'alcane.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention, sans la limiter.

25 **Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur à base d'hydruure de tantale supporté.**

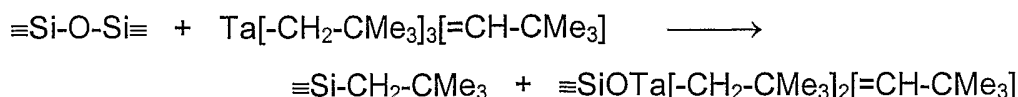
La préparation du catalyseur hydruure de tantale de surface $[Ta]_s-H$ peut être réalisée de la façon suivante: dans un réacteur en verre, le tris (néopentyl) néopentylidène tantale $Ta[-CH_2-CMe_3]_3[=CH-CMe_3]$ est sublimé à 80°C sur de la silice préalablement déshydroxylée à 500°C, de façon à greffer le complexe de
30 tantale par une réaction à 25°C avec un ou plusieurs groupes hydroxyles de la surface de silice, réaction qui produit également du néopentane (équation 10):



Le mélange des complexes néopentyl-néopentylidène obtenus: $\equiv\text{SiOTa}[-\text{CH}_2-\text{CMe}_3]_2[=\text{CH}-\text{CMe}_3]$ et $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}[-\text{CH}_2-\text{CMe}_3][=\text{CH}-\text{CMe}_3]$ est ensuite libéré du reste de complexe $\text{Ta}[-\text{CH}_2-\text{CMe}_3]_3[=\text{CH}-\text{CMe}_3]$ n'ayant pas réagi, par une sublimation inverse à 80°C sous vide d'environ 10^{-3} Torr ($133,322 \cdot 10^{-3}$ Pa), puis traité sous hydrogène à la pression atmosphérique, à 150°C, pendant 15h, de façon à former les espèces hydrures de tantale supportées; cette réaction s'accompagne de l'hydrogénolyse des ligands néopentyles et néopentylidènes produisant méthane, éthane, propane, isobutane et néopentane, dans la phase gaz.

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur à base d'hydrures de tantale supporté.

Une autre façon de préparer le catalyseur hydrures de tantale $[\text{Ta}]_s\text{-H}$ est la suivante: la silice est préalablement déshydroxylée à une température supérieure à 500°C (jusqu'à 1100°C) de façon à faire apparaître en surface des ponts siloxanes plus ou moins tendus issus de la condensation des groupes hydroxyles; le tris(néopentyl)néopentylidène tantale $\text{Ta}[-\text{CH}_2-\text{CMe}_3]_3[=\text{CH}-\text{CMe}_3]$ est sublimé à 80°C et réagit aussi bien avec les groupes hydroxyles restant qu'avec les ponts siloxanes selon (équation 11):



Le passage des complexes néopentyl-néopentylidène aux hydrures de tantale de surface se fait comme précédemment dans l'exemple 1 par traitement sous hydrogène.

Exemple 3 : Réaction de métathèse croisée entre le benzène et l'éthane

Le complexe $\text{Ta}[-\text{CH}_2-\text{CMe}_3]_3[=\text{CH}-\text{CMe}_3]$ greffé sur la silice par imprégnation (400mg ; 4,62 % Ta/SiO₂ ; 102 micromoles de Ta) est transféré en boîte à gants dans un réacteur tubulaire en inox pouvant être isolé de l'atmosphère. Après connexion du réacteur au montage, le circuit est purgé à l'argon, puis le catalyseur hydrure de tantale supporté $[\text{Ta}]_s\text{-H}$ est préparé in situ par traitement sous hydrogène (3ml/min) à 150°C pendant 15h, des complexes alkyle-alkylidènes greffés, de façon similaire à l'exemple 1. Après refroidissement, le réacteur est purgé à l'argon de l'excès d'hydrogène, puis à nouveau chauffé à 150°C sous courant d'éthane (3ml/min ; 1 bar). Par commutation d'une vanne, le courant d'éthane est amené à traverser en amont du réacteur un lit de benzène liquide à 10°C pour se charger de sa tension de vapeur (environ 3999,66 Pa ou 30 Torr), avant d'entrer dans le réacteur ; le réacteur est alors amené rapidement (montée de 20 °C / min) à la température de 250°C. L'analyse des produits est effectuée en ligne par chromatographie en phase gaz (colonne capillaire KCl/Al₂O₃ 50m x 0,32 mm ; détection par ionisation de flamme). On observe alors la formation de toluène, produit de la métathèse croisée entre le benzène et l'éthane ; on observe également la formation d'éthylbenzène, de xylènes et des traces de propylbenzènes qui sont des produits de métathèses croisées successives ; enfin sont formés le méthane, le propane ainsi que du butane produits de la métathèse formelle de l'éthane et aussi du propène.

Temps (min)	Sélectivité des produits issus du benzène (%)			
	toluène	éthylbenzène	xylènes	propylbenzène
0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	73,9	21,3	3,5	1,3
74	57,2	33,5	6,4	2,9
147	47,9	40,7	6,5	4,9
221	41,8	47,1	6,8	4,2
295	38,9	50,3	6,5	4,2

369	36,6	52,1	6,1	5,1
443	36,6	52,7	6,0	4,6
516	36,9	51,7	6,9	4,5
590	37,2	52,3	5,2	5,2
664	38,5	50,9	5,2	5,5
738	39,9	50,8	4,7	4,6
811	40,1	49,6	5,0	5,3
886	40,9	49,3	5,1	4,7
1034	45,1	45,2	5,3	4,3
1183	48,3	42,2	5,0	4,5
1332	50,7	39,7	5,1	4,5
1481	50,6	39,7	4,9	4,7
1630	50,7	39,9	4,8	4,6
1778	50,7	39,3	5,5	4,5
1927	53,0	39,3	3,4	4,3
2076	52,7	38,4	4,7	4,2
2225	55,2	37,1	3,8	3,9
2374	58,5	34,8	3,3	3,4
2523	62,9	31,5	2,7	2,9
2672	65,0	29,5	3,2	2,4
2821	66,7	28,6	2,7	2,0
2970	66,3	28,3	2,8	2,5
3119	67,1	27,8	3,5	1,6
3268	67,5	27,5	3,0	2,1
3416	68,4	27,2	2,9	1,6
3565	68,2	27,3	3,0	1,6
3714	68,5	26,3		2,2

Exemple 4 : Réaction de métathèse croisée entre le toluène et

l'éthane:

La mise en oeuvre du catalyseur (400mg ; 4,62 % Ta/SiO₂ ; 102 micromoles de Ta) et le démarrage de la réaction sont effectués de la même façon que pour l'exemple 3. Le courant d'éthane (3ml/min ; 10⁵ Pa) traverse cette fois-ci un lit de toluène liquide à température ambiante, pour se charger de sa tension de vapeur (environ 3733,02 ou 28 Torr) avant de traverser le lit catalytique à 250°C. Les produits formés sont analysés en ligne comme dans l'exemple 3. On observe la formation des xylènes produits de la métathèse croisée entre le cycle aromatique et l'éthane ; on observe également l'éthylbenzène et les propylbenzènes produits d'autres métathèses croisées ; enfin sont aussi formés le méthane, le propane et les traces de butanes issus de la métathèse de l'éthane.

Temps (min)	Sélectivité des produits issus du toluène (%)			
	benzène	éthylbenzène	xylènes	propylbenzènes
0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	76,34	16,35	7,03	0,28
103	14,17	71,67	10,65	3,51
176	10,02	75,89	11,24	2,84
249	7,05	74,46	16,77	1,72
322	4,12	77,78	15,71	2,39
395	3,96	74,35	16,04	5,64
468	4,10	74,17	15,01	6,71
541	3,01	77,58	13,66	5,75
614	3,00	73,99	13,92	9,09
687	2,85	72,37	13,79	10,99
760	1,25	80,01	14,48	4,26

Exemple 5 : Réaction de métathèse croisée entre le toluène et l'éthane sous 10 bars:

La mise en oeuvre du catalyseur (400mg ; 4,62 % Ta/SiO₂ ; 102 micromoles de Ta) et le déroulement de la réaction sont effectués de la même façon que pour l'exemple 4 sauf que la pression de l'éthane est portée à 10⁶ Pa. Les mêmes produits que dans l'exemple 4 sont obtenus et sont toujours analysés en ligne.

Temps (min)	Sélectivité des produits issus du toluène (%)			
	benzène	éthylbenzène	xylènes	propylbenzènes
0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,00	0,00
74	49,34	26,83	23,83	0,00
147	22,42	41,54	33,65	2,39
221	16,01	46,30	33,69	3,99
295	13,28	49,30	32,14	5,28
369	11,50	51,50	31,04	5,96
443	10,20	52,89	30,14	6,77

Exemple 6 : Déshydrogénation du méthylcyclohexane en toluène et métathèse en présence d'éthane:

La mise en oeuvre du catalyseur (400mg ; 4,62 % Ta/SiO₂ ; 102 micromoles de Ta) et le déroulement de la réaction sont effectués de la même façon que pour l'exemple 4 sauf que le toluène est remplacé par du méthylcyclohexane ; sa tension de vapeur à température ambiante est d'environ 5332,88 Pa (40 Torr). Un processus de déshydrogénation du méthylcyclohexane en toluène a lieu in situ et les produits suivants sont obtenus.

Temps (h)	Sélectivité des produits issus du méthylcyclohexane (%)				
	Cyclohexane	benzène	éthylbenzène	xylènes	propylbenzènes
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	0,8	98,7	0,5	0,0	0,0
1,2	13,5	60,9	17,6	7,5	0,4
2,5	17,7	49,0	24,1	8,8	0,4
3,7	18,3	40,6	30,0	10,5	0,5
4,9	16,3	31,1	38,8	13,2	0,6
6,2	13,7	24,7	42,4	16,2	3,0
7,4	12,8	24,0	43,6	16,7	3,0
8,6	11,3	20,9	48,1	18,4	1,4
9,9	10,7	21,1	45,1	20,8	2,2
11,1	12,2	25,5	40,6	19,3	2,5
12,3	10,1	23,5	41,7	20,3	4,4
13,5	10,1	25,8	38,2	20,4	5,5
14,8	12,4	35,3	33,3	16,6	2,4
17,3	9,1	35,1	29,6	22,0	4,1
19,7	8,1	36,8	31,5	20,0	3,7

Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé permettant d'effectuer une ou plusieurs substitutions aromatiques sur un composé (A) comportant au moins un noyau aromatique, dans lequel on greffe un fragment alkyle sur le noyau aromatique d'un composé (A) en faisant réagir ce composé (A) avec un ou plusieurs alcanes linéaires ou ramifiés ou chaînes alkyles linéaires ou ramifiées (B) ayant plus de deux atomes de carbone, en présence d'un catalyseur à base d'un métal M, capable de catalyser une réaction de métathèse d'alcanes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé (A) est un composé aromatique.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés (A) comportent un ou plusieurs cycles aromatiques non substitués, notamment de 1 à 6 cycles aromatiques, ces cycles, lorsqu'il y en a plusieurs, étant soit accolés, soit non accolés et de préférence reliés par une liaison C-C ou par une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, ramifiée ou non, comportant de 1 à 20 C et éventuellement un ou des hétéroatomes tels que O, S, N, Si ou P, les cycles aromatiques renfermant de 3 à 22 C et pouvant éventuellement comporter un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, Si ou P.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé (A) est choisi parmi le benzène, le cyclodécapentaène, le cyclotétradécaheptaène, l'annulène, le naphthalène, l'acénaphène, l'anthracène, le phénanthrène, le triphénylène, le pyrène, le coronène, le biphényle, le diphénylméthane, les diphényléthanes, les diphénylpropanes, les cis- et trans-stilbènes, le diphénylacétylène, les cations cyclopropénylium ou tropylium, l'anion cyclopentadiénure, le furane, le benzofurane, le thiophène, le benzothiophène, le pyrrole, l'indole, le pyrazole, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, l'isoxazole, l'isothiazole, le phosphole, la pyridine, la quinoléine, la pyridazine, la pyrimidine, les pyrazines, les triazines et la phosphorine.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés (A) comportent un ou plusieurs cycles aromatiques, notamment de 1 à 6 cycles

aromatiques, ces cycles, lorsqu'il y en a plusieurs, étant soit accolés, soit non accolés et de préférence reliés par une liaison C-C ou par une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, ramifiée ou non, comportant de 1 à 20 C et éventuellement un ou des hétéroatomes tels que O, S, N, Si ou P, les cycles
5 aromatiques renfermant de 3 à 22 C et pouvant éventuellement comporter un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, Si ou P, ces composés comportant sur un cycle au moins un substituant hydrocarboné tel qu'une chaîne alcane linéaire ou ramifiée, comportant notamment de 1 à 30 C, et pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs hétéroatomes.

10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé (A) est choisi parmi le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, les phényltoluènes, les phényl-éthylbenzènes, et les propylbenzènes.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé (A) peut-être obtenu in situ par une réaction de
15 déshydrogénation d'un hydrocarbure cyclique saturé.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé (A) est obtenu in situ par une réaction de déshydrogénation d'un composé choisi parmi cyclohexane, cyclohexène, cyclohexadiène, méthylcyclohexane, décaline ou tétraline.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé (B) est choisi parmi les alcanes linéaires, les alcanes ramifiés et les hydrocarbures aromatiques ou cycliques saturés ou partiellement saturés, et substitués par une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, ces composés (B) pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, Si ou P.

25 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé (B) est choisi parmi le l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'isobutane, l'isopentane, le méthyl-2-pentane, le méthyl-3-pentane, le diméthyl-2,3-butane.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le métal M est un métal de transition, un lanthanide ou un
30 actinide.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le métal M est choisi parmi le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène et le tungstène.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la catalyseur est un complexe M-hydrocarbyle, éventuellement sous forme d'hydruure, greffé et dispersé sur un support solide.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le catalyseur est tel qu'obtenu à partir

a) d'un complexe organométallique de formule (9) suivante :

10
$$MRa$$

dans laquelle :

- M est un métal de transition choisi parmi ceux des groupes 3, 4, 5 et 6 de la classification périodique des éléments ou parmi les lanthanides et actinides;
- les groupements R sont de ligands hydrocarbyles identiques ou différents, saturés ou non, de préférence aliphatiques ou alicycliques, notamment en C₁ à C₂₀, de préférence de C₁ à C₁₀, liés au métal M par un ou plusieurs carbones, les liaisons métal-carbone pouvant être simples, doubles ou triples
- a est inférieur ou égal à la valence de M qui est 3, 4, 5 ou 6.

b) d'un support solide,
20 puis éventuellement traitement à l'hydrogène pour former un hydruure.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le support est choisi parmi la silice cristallisée ou amorphe, les silices mésoporeuses, l'alumine, les silices-alumines, les zéolithes, les argiles naturelles, les silicates d'aluminium, l'oxyde de titane, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de niobium ou de zirconium.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le catalyseur est un hydruure de tantale, de tungstène ou de chrome greffé sur silice ou silice-alumine.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la réaction entre le composé (A) et le composé (B) est

30

conduite à une température comprise entre -30 et 400°C et sous une pression absolue de 10^{-3} à 30 Mpa.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le rapport molaire (A)/(B) varie de 500/1 à 1/500, notamment de 200/1 à 1/200, en particulier de 100/1 à 1/100.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la proportion de catalyseur présent dans le mélange réactionnel constitué par les composés (A) et (B) est tel que le rapport molaire du composé (A) au métal M varie de 10/1 à $10^5/1$, notamment de 50/1 à $10^4/1$, en particulier de 100/1 à $10^3/1$.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que la réaction est réalisée dans un réacteur statique ou à recyclage ou encore en réacteur dynamique.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que la réaction entre le composé (A) et le composé (B) est réalisée en phase gazeuse ou bien en phase liquide, le catalyseur étant alors mis en suspension dans la phase liquide.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que la réaction est conduite en présence d'au moins un gaz inerte, de préférence choisi parmi le groupe consistant en azote, hélium, argon.

23. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on produit un mélange de composés comportant au moins un substituant alkyle supplémentaire et de composés dont le substituant alkyle d'origine a éventuellement subi une métathèse, c'est-à-dire a été transformé en l'un de ses homologues supérieurs ou inférieurs, notamment homologues supérieurs.

24. Utilisation d'un composé (A) comportant au moins un noyau aromatique, tel que décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, d'un alcane linéaire ou ramifié ou chaîne alkyle linéaire ou ramifiée (B) et d'un catalyseur à base d'un métal M, susceptible de catalyser une réaction de métathèse d'alcane, pour le greffage d'un groupe alkyle sur le noyau aromatique du composé (A).

25. Utilisation d'un catalyseur à base d'un métal M, susceptible de catalyser une réaction de métathèse d'alcanes, pour le greffage d'un ou plusieurs groupes alkyles sur un noyau aromatique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/01891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07B37/00 C07C6/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 02244 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)) 22 January 1998 (1998-01-22) cited in the application ---	
P,X	WO 02 053520 A (BASF AG) 11 July 2002 (2002-07-11) claims; example 3 -----	1-6, 9-12, 17-19, 24, 25

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 2003

Date of mailing of the international search report

27/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/01891

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9802244	A	22-01-1998	FR 2750894 A1	16-01-1998
			AT 190522 T	15-04-2000
			DE 69701462 D1	20-04-2000
			DE 69701462 T2	27-07-2000
			DK 910469 T3	21-08-2000
			EP 0910469 A1	28-04-1999
			ES 2146109 T3	16-07-2000
			WO 9802244 A1	22-01-1998
			GR 3033371 T3	29-09-2000
			JP 2000514446 T	31-10-2000
			PT 910469 T	31-08-2000
			US 6229060 B1	08-05-2001
WO 02053520	A	11-07-2002	DE 10100485 A1	01-08-2002
			WO 02053520 A2	11-07-2002
			EP 1351902 A2	15-10-2003
			NO 20033029 A	02-07-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/01891

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07B37/00 C07C6/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07B C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 02244 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)) 22 janvier 1998 (1998-01-22) cité dans la demande	
P, X	WO 02 053520 A (BASF AG) 11 juillet 2002 (2002-07-11) revendications; exemple 3	1-6, 9-12, 17-19, 24, 25

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 octobre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Geyt, J

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-25 (tous en partie)

1. La revendication 1 présente a trait à une très grande variété de produits aromatiques qui peuvent être convertis. Un fondement au sens de l'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de tels produits. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible.

2. Les revendications 1 et 24 présentes ont trait à un catalyseur défini en faisant référence à une caractéristique ou propriété souhaitable, à savoir la faculté de catalyser la réaction de métathèse d'alcane. Les revendications couvrent tous les catalyseurs présentant cette caractéristique ou propriété, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT que pour un nombre très limité de tels catalyseurs. Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, on a cherché à définir le catalyseur au moyen du résultat à atteindre. Ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible.

3. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications dont l'objet apparaît clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir la conversion des produits aromatiques définis dans la revendication 4 en présence de catalyseurs définis dans la revendication 16.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR 03/01891

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☒ Les revendications n^{os} 1-25 (tous en partie) se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210

3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 03/01891

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9802244 A	22-01-1998	FR 2750894 A1	16-01-1998
		AT 190522 T	15-04-2000
		DE 69701462 D1	20-04-2000
		DE 69701462 T2	27-07-2000
		DK 910469 T3	21-08-2000
		EP 0910469 A1	28-04-1999
		ES 2146109 T3	16-07-2000
		WO 9802244 A1	22-01-1998
		GR 3033371 T3	29-09-2000
		JP 2000514446 T	31-10-2000
		PT 910469 T	31-08-2000
		US 6229060 B1	08-05-2001
WO 02053520 A	11-07-2002	DE 10100485 A1	01-08-2002
		WO 02053520 A2	11-07-2002
		EP 1351902 A2	15-10-2003
		NO 20033029 A	02-07-2003