(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 823 746**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **01 05383**

(51) Int Cl[7] : **C 07 C 253/30,** C 07 F 15/04

# (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 20.04.01.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 25.10.02 Bulletin 02/43.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Société par actions simplifiée* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** GALLAND JEAN CHRISTOPHE et METIVIER PASCAL.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** RHODIA SERVICES.

## (54) PROCEDE D'ISOMERISATION DE MONONITRILES INSATURES RAMIFIES EN MONONITRILES INSATURES LINEAIRES.

(57) L'invention concerne un procédé d'isomérisation de mononitriles comprenant une liaison éthylénique et ramifiés en mononitriles linéaires.

Elle concerne plus particulièrement la réalisation de cette réaction d'isomérisation en phase gaz et en présence d'un catalyseur hétérogène.

A cet effet, l'invention propose l'isomérisation de mononitriles ramifiés aliphatiques et acycliques comprenant une insaturation éthylénique non conjuguée avec la fonction nitrile en mononitriles linéaires par chauffage à une température inférieure à 170°C et supérieure à la température de vaporisation des mononitriles en présence d'un catalyseur comprenant un métal de transition à l'état d'oxydation 0 ou 1 et un ligand constitué par une phosphine multidentate.

Le procédé de l'invention est notamment utile pour la fabrication d'adiponitrile à partir du butadiène.

FR 2 823 746 - A1

# Procédé d'isomérisation de mononitriles insaturés ramifiés en mononitriles insaturés linéaires.

L'invention concerne un procédé d'isomérisation de mononitriles comprenant une liaison éthylénique et ramifiés en mononitriles linéaires.

Elle concerne plus particulièrement la réalisation de cette réaction d'isomérisation en phase gaz et en présence d'un catalyseur hétérogène.

L'hydrocyanation du butadiène en pentènenitrile est une réaction importante et mise en œuvre industriellement depuis de nombreuses années, notamment dans le procédé de fabrication de l'adiponitrile, un grand intermédiaire chimique permettant notamment d'accéder aux monomères de nombreux polymères dont les polyamides.

Cette réaction est par exemple décrite dans le brevet US 3,766,237.

Dans cette réaction, plusieurs composés nitriles sont formés. Les plus importants sont, par exemple, le 3-pentènenitrile ; 4-pentènenitrile, et 2-méthyl 3-butènitrile. Seuls les pentènes nitriles linéaires sont susceptibles de donner de l'adiponitrile dans une seconde étape d'hydrocyanation. Le 2-méthyl-3-butènitrile qui représente le composé ramifié le plus important conduira dans une seconde étape d'hydrocyanation au 2-méthyl glutaronitrile qui est un sous-produit difficilement valorisable.

Pour limiter la quantité de mononitriles ramifiés, il a été proposé une étape d'isomérisation de ces mononitriles ramifiés en nitriles linéaires, par exemple en 3-pentènenitrile ou 4-pentènenitrile. La mise en œuvre de cette étape en phase liquide et en présence de catalyseur métallique plus particulièrement de catalyseur à base de nickel à l'état d'oxydation zéro, a été décrite dans de nombreux documents.

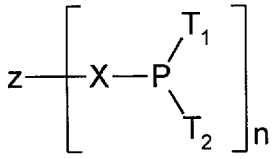
Il a été proposé dans le brevet US 5,440,067 et la demande de brevet WO97/36856 de réaliser cette isomérisation en phase gazeuse à une température comprise entre 135°C et 170°C en présence soit d'un catalyseur à base de nickel à l'état d'oxydation zéro dispersé sur un support tel que silice, alumine ou carbone, soit d'utiliser un catalyseur supporté dont la phase dispersée est une composition comprenant du nickel à l'état d'oxydation zéro et un ligand phosphite multidentate.

Toutefois, ce système catalytique présente certains inconvénients liés à la stabilité du ligand dans le domaine de températures de mise en œuvre de la réaction d'isomérisation en phase gaz.

Un des buts de la présente invention est de proposer un nouveau système catalytique pour la mise en œuvre de la réaction d'isomérisation de mononitriles ramifiés comprenant une insaturation éthylénique non conjuguée avec la fonction nitrile en mononitriles linéaires, en phase gaz.

A cet effet, l'invention propose l'isomérisation de mononitriles ramifiés aliphatiques et acycliques comprenant une insaturation éthylénique non conjuguée avec la fonction nitrile en mononitriles linéaires par chauffage à une température inférieure à 170°C et supérieure à la température de vaporisation des mononitriles en présence d'un catalyseur comprenant un métal de transition à l'état d'oxydation 0 ou 1 et un ligand caractérisé en ce que le ligand est une phosphine multidentate répondant à la formule générale I

Dans laquelle :

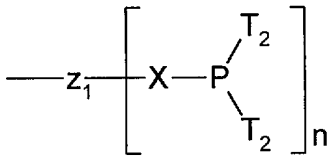


(I)

X représente :

- un radical hydrocarboné divalent comprenant de 1 à 8 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- un radical de formule $-SiR_2-$ dans laquelle R identique ou différent représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique ramifié ou non de 1 à 8 atomes de carbone, un radical phényl substitué ou non, ou
- un radical -NR- dans laquelle R a une signification identique à celle définie pour le radical $-SiR_2-$

$T_1$, $T_2$ identiques ou différents sont des radicaux monovalents représentant un radical aromatique substitué ou non, le radical T1 pouvant représenter un radical de formule II:



(II)

Z est un radical hydrocarboné linéaire ou non, aliphatique, cycloaliphatique, aromatique, arylaliphatique, alkylaromatique pouvant comprendre des hétéroatomes, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

$Z_1$ représente un radical divalent de définition identique à celle du radical Z mais pouvant être identique ou différent.

n est un nombre entier compris entre 2 et 6 (bornes incluses)

Selon une autre caractéristique de l'invention le radical Z est de préférence, un radical cyclique aromatique ou aliphatique comprenant de 3 à 8 chaînons, pouvant comprendre des hétéroatomes et pouvant être substitué ou associé à d'autres cycles sous forme condensée.

Le procédé de l'invention est notamment mis en œuvre pour la fabrication de mononitriles aliphatiques linéaires comprenant une double liaison ou insaturation éthylénique non conjuguée avec la fonction nitrile tels que le 3-pentènenitrile et le 4-pentènenitrile.

Le catalyseur utilisé est de préférence un système catalytique solide comprenant un support inerte solide sur lequel est fixée la phase catalytique comprenant un ligand phosphine tel que décrit précedemment et un métal de transition.

Ce catalyseur solide peut être utilisé comme lit fixe ou sous forme d'un lit fluidisé.

Les supports solides inertes utilisés sont les supports poreux ou non, utilisés dans le domaine de la catalyse hétérogène supportée tels que les alumines, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, les charbons.

L'utilisation d'un système catalytique solide ou hétérogène permet de réaliser un procédé avec une vie plus longue du catalyseur et un minimum d'étapes de purification du produit final car l'élimination du catalyseur dans le produit n'est plus nécessaire. De plus, les rejets d'effluents et sous-produits dus à la présence de catalyseur dans le milieu réactionnel recueilli sont supprimés.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les métaux de transition particulièrement convenables pour l'invention sont le nickel, le palladium, le platine, le nickel étant le métal préféré.

Les systèmes catalytiques convenables pour l'invention peuvent être préparés par de nombreux procédés.

Ainsi, parmi les procédés les plus courants pour la fabrication de catalyseur à base de nickel à l'état d'oxydation zéro-[Ni(0)]-. On peut citer les compositions catalytiques obtenues à partir de complexes contenant du Ni (0) et du cyclooctadiène. Ce dernier complexe Ni(0)-bis(cyclooctadiène) est appelé couramment en abrégé Ni $(cod)_2$.

On peut également préparer ces catalyseurs par mélange de sels de nickel à l'état d'oxydation supérieur à un avec le ligand désiré et réaliser une réduction in-situ du nickel à l'état d'oxydation zéro ou un par de l'hydrogène tel que décrit dans le brevet français 2 743 011.

Le système catalytique support/métal de transition/ligand peut être obtenu par des procédés de traitement de supports classiquement décrits dans la littérature, comme dans l'article de B-C Gates, heterogeneous Catalysis Vol 2, pp 1-29, Ed. B.L. Shapino, texas A et M University Press, College Statom Texas, 1984. La méthode généralement

utilisée est le mélange du support avec une solution du complexe ligand/métal de transition puis un traitement du support ainsi imprégné pour éliminer le solvant.

Il est également possible d'absorber ou disperser le métal de transition sur le support puis de traiter le support comprenant le métal de transition avec une solution du ligand conforme à l'invention.

La teneur en métal de transition sur le support n'est pas critique mais est avantageusement comprise entre 0,1 % et 10 % en poids de métal par rapport au poids du support, de préférence entre 0,5 % et 5 %.

De même, la concentration en ligands est avantageusement comprise entre 0,5 mole et 20 mole par mole de métal de transition.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le système catalytique comprend un support en charbon actif ou noir de carbone d'origine organique. Eventuellement, le noir de carbone peut être traité thermiquement sous atmosphère inerte.

Le nickel zéro et le ligand sont solubilisés dans un solvant organique tel que, par exemple, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le tétrahydrofuranne, l'acétonitrile ou l'hexane. Le support, noir de carbone par exemple, est mélangé avec cette solution pour obtenir une dispersion du catalyseur sur le support.

Le système catalytique est chargé dans un réacteur sous forme de lit fixe ou lit fluidisé. Un flux des composés à isomériser sous forme vapeur traverse le lit de catalyseur maintenu à une température inférieure à 170°C, avantageusement comprise entre 145°C et 170°C, après purge du réacteur avec un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote.

Le domaine de températures utilisables est déterminé par une température minimale à laquelle les produits sont sous forme vapeur et une température maximale au-delà de laquelle le catalyseur peut se détériorer.

Le débit du flux de produits à isomériser est déterminé pour avoir un temps de contact suffisant avec le catalyseur.

Il peut être augmenté par un recyclage d'une partie du milieu réactionnel en sortie de réacteur.

Enfin, la pression de travail n'est pas critique et peut varier depuis la pression atmosphérique (1 atm) jusqu'à plusieurs dizaines d'atmosphère.

Le type de réacteur convenable pour la mise en œuvre du procédé de l'invention peut être très large. Aussi, le procédé peut être réalisé dans un réacteur à tubes, dans une colonne, par exemple.

Le procédé de l'invention s'applique à l'isomérisation des alkénenitriles sous forme vapeur ou à un mélange d'alkénenitriles et de solvants également sous forme vapeur. Comme solvant on peut citer, par exemple, l'acétonitrile, le tétrahydrofuranne ou le

toluène. L'alkénenitrile peut être mélangé à un gaz vecteur inerte chimiquement vis-à-vis du catalyseur et des alkénenitriles, tels que, par exemple, l'azote ou l'argon.

En sortie de réacteur, le mélange gazeux est condensé par refroidissement.

L'alkènenitrile linéaire est récupéré et peut être, par exemple, utilisé comme matière première dans une réaction d'hydrocyanation pour conduire aux dinitriles correspondants.

Les alkénenitriles qui peuvent être avantageusement isomérisés en alkènenitriles linéaires comprennent une liaison éthylénique qui n'est pas conjuguée avec la triple liaison de la fonction nitrile. Comme composés préférés, on peut citer les alkènenitriles comprenant de 5 à 20 atomes de carbone tels que le 2-méthyl 3-buténénitrile, le 2-éthyl-3-butènenitrile et 2-propyl-3-butènenitrile.

L'invention sera décrite plus en détail au vu des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif et illustratif.

La significaton des abréviations utilisées dans la description des exemples est données ci-dessous.

cod : 1,5-cyclooctadiène.

CPG : chomatographie en phase gazeuse.

(+)-CBD : [(+) 1S, 2S]-*trans*-bis(diphénylphosphinométhyl)-1,2-cyclobutane.

(+)-DIOP :(4,S,5S)-(+)-O-isopropylidène-2,3-di-hydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane.

DPEphos : Bis[(2-diphénylphosphino)phényl]éther.

DPPB : 1,4-Bis(diphénylphosphino)butane.

DPPF : 1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène.

DPPP : 1,3-Bis(diphénylphosphino)propane.

DPPX : $\alpha,\alpha'$-diphénylphosphino-*o*-xylène.

eq : équivalent.

mmol : millimole.

MGN : méthylèneglutaronitrile.

2M3BN : 2-méthyl-3-butènenitrile.

2M2BN : 2-méthyl-2-butènenitrile.

2PN : 2-pentènenitrile.

3PN : 3-pentènenitrile.

4PN : 4-pentènenitrile.

3+4PN : mélange de 3PN et 4PN.

TT (Y) : taux de transformation du composé Y exprimé par rapport à à la masse engagée de composé Y et la masse non transformée en fin de réaction.

RR (X) : rendement réel du composé X = nb de mole formé du composé X / nb de mole théorique du composé X.

RT (X) : sélectivité du composé X = RR (X) / TT (Y).

## Préparation des catalyseurs supportés.

Mode opératoire

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon sont chargés 35 mg (0,127 mmol ; M = 275,08 ; 1 eq) de $Ni(cod)_2$ et 6 eq de ligand L. Un volume V de solvant S anhydre et dégazé est ajouté. La solution catalytique obtenue est agitée à température ambiante pendant 30 minutes.

Dans un ballon de 50 ml sous atmosphère d'argon est chargé 1 g de noir de carbone commercialisé par la société SN2A sous la dénomination commerciale Y200.

Sous vive agitation, 1 ml de la solution catalytique est introduit par un goutte à goutte dans le ballon contenant le noir de carbone.

Le solvant est évaporé à température ambiante sous pression réduite. Cette étape d'imprégnation du support par la solution catalytique suivi de l'évaporation du solvant est renouvelée N fois.

Le catalyseur supporté obtenu est conservé sous argon.

Les catalyseurs ainsi préparés sont listés dans le tableau I ci-dessous avec indication des ligands et solvants utilisés pour leur fabrication.

| Catalyseur | Ligand (L) | Solvant (S) | Volume de solvant (V) | Nb d'imprégnations (N) |
|---|---|---|---|---|
| **Ia** | DPPP | THF | 5 ml | 5 |
| **Ib** | DPPB | THF | 4 ml | 4 |
| **IIa** | (+)-CBD | $CH_2Cl_2$ | 1 ml | 1 |
| **IIb** | (+)-DIOP | $CH_2Cl_2$ | 1 ml | 1 |
| **IIc** | DPPX | THF | 6 ml | 6 |
| **III** | DPPF | $CH_2Cl_2$ | 3 ml | 3 |
| **IV** | DPEphos | THF | 2 ml | 2 |

**Tableau I**

**Isomérisation de 2M3BN en 3PN**

Mode opératoire :

Le dispositif est composé d'un réacteur en phase vapeur tubulaire en verre (L = 32 cm; ∅ = 2 cm) équipé d'une sonde de température, d'une arrivée d'argon et d'un septum. L'injection de la solution de 2M3BN est réalisée à travers le septum, par une aiguille reliée à une seringue. Le débit d'introduction est contrôlé. L'extrémité du réacteur est reliée à un condenseur. La partie comprise entre le condenseur et l'aiguille est placée dans un four thermorégulé.

Trois lots de 2M3BN ont été utilisés. Les compositions molaires et le taux d'hydratation de ces trois lots sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous :

| Lot A | Lot B | Lot C |
|---|---|---|
| 2M3BN : 78,03% | 2M3BN : 81,38% | 2M3BN : 78,39% |
| *trans* – 10,59% | *trans* – 10,58% | *trans* – 10,42% |
| 2M2BN : 4,86% | 2M2BN : 4,12% | 2M2BN : 4,51% |
| *cis*-2PN : 0,3% | *cis*-2PN : 0,36% | *cis*-2PN : 0,31% |
| *cis*-2M2BN : 6,18% | *cis*-2M2BN : 3,57% | *cis*-2M2BN : 6,36% |
| *trans*-3PN : 0,05% | *trans*-3PN : 0% | *trans*-3PN : 0% |
| *cis*-3PN : | *cis*-3PN : | *cis*-3PN : |
| $H_2O$ : 400 ppm | $H_2O$ : 250 ppm | $H_2O$ : < 80 ppm |

**Tableau II**

Après mise de l'installation sous atmosphère d'argon, le réacteur est chargé successivement par 7 g de quartz, un catalyseur du tableau I et à nouveau 7 g de quartz. Il est placé dans le four, équipé de la sonde de température et maintenu sous courant d'argon à un débit de 10 ml par minute. Le réacteur est porté à 150°C. Quand la température est stabilisée, le condenseur est connecté au réacteur à son extrémité et placé dans un bécher rempli de glace pilée. Une solution dégazée de 2M3BN (lots A, B, C) diluée dans l'acétonitrile anhydre est injectée à un débit de 2 ml par heure. Le contenu du condenseur est recueilli, analysé et dosé par CPG (chromatographie en phase vapeur) toutes les 20 minutes puis toutes les heures en sortie de condenseur.

EXEMPLE 1: *Catalyseur Ia [ $Ni^0$/DPPP (1/6) sur noir Y200 ].*

L'essai est effectué selon le mode opératoire ci-dessus, en injectant une solution de 2M3BN (lot C) diluée à 10% dans $CH_3CN$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III ci-dessous.

| Temps (mn) | TT (2M3BN) | RT (3+4PN) | RT (2M2BN) |
|---|---|---|---|
| 20 | 56% | 68% | 31% |
| 40 | 29% | 61% | 38% |
| 60 | 18% | 51% | 47% |
| 80 | 12% | 43% | 66% |
| 100 | 9% | 28% | 69% |
| 160 | 5% | 9% | 86% |
| 220 | 3% | 0% | 100% |
| 280 | 3% | 0% | 100% |

**Tableau III**

EXEMPLE 2: *Catalyseur **Ib** [ $Ni^0$/DPPB (1/6) sur noir Y200 ].*

L'essai est effectué selon le mode opératoire ci-desus, en injectant une solution de 2M3BN (lot C) diluée à 10% en poids dans $CH_3CN$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV ci-desous :

| **Temps (mn)** | **TT (2M3BN)** | **RT (3+4PN)** | **RT (2M2BN)** |
|---|---|---|---|
| 20 | 47% | 74% | 25% |
| 40 | 69% | 89% | 10% |
| 60 | 61% | 90% | 9% |
| 80 | 38% | 87% | 12% |
| 100 | 23% | 80% | 19% |
| 160 | 13% | 69% | 29% |
| 220 | 9% | 55% | 42% |
| 280 | 7% | 47% | 50% |

**Tableau IV**

EXEMPLE 3: *Catalyseur IIa [ $Ni^0$/(+)-CBD (1/6) sur noir Y200 ].*

L'essai est effectué selon le mode opératoire ci-dessus, en injectant une solution de 2M3BN (lot C) diluée à 50% dans $CH_3CN$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V ci-dessous :

| Temps (mn) | TT (2M3BN) | RT (3+4PN) | RT (2M2BN) |
|---|---|---|---|
| 20 | 93% | 79% | 13% |
| 40 | 92% | 82% | 13% |
| 60 | 90% | 84% | 13% |
| 80 | 85% | 84% | 13% |
| 100 | 77% | 84% | 14% |
| 160 | 65% | 86% | 13% |
| 220 | 56% | 85% | 14% |
| 280 | 53% | 84% | 15% |
| 340 | 52% | 84% | 15% |

**Tableau V**

EXEMPLE 4: *Catalyseur **IIb** [ $Ni^0$/(+)-DIOP (1/6) sur noir Y200 ].*

L'essai est effectué selon le mode opératoire ci-dessus, en injectant une solution de 2M3BN (lot C) diluée à 50% en poids dans $CH_3CN$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI ci-dessous.

| Temps (mn) | TT (2M3BN) | RT (3+4PN) | RT (2M2BN) |
|---|---|---|---|
| 20 | 90% | 87% | 10% |
| 40 | 78% | 84% | 14% |
| 60 | 61% | 82% | 17% |
| 80 | 45% | 79% | 21% |
| 100 | 32% | 74% | 25% |
| 160 | 18% | 65% | 35% |
| 220 | 7% | 39% | 61% |

**Tableau VI**

EXEMPLE 5: *Catalyseur IIc [ $Ni^0$/DPPX (1/6) sur noir Y200 ].*

L'essai est effectué selon le mode opératoire ci-dessus, en injectant une solution de 2M3BN (lot C) diluée à 10% en poids dans $CH_3CN$.

Les résultats sont rassemblés dans letableau VII ci-dessous.

| Temps (mn) | TT (2M3BN) | RT (3+4PN) | RT (2M2BN) |
|---|---|---|---|
| 20 | 90% | 85% | 13% |
| 40 | 90% | 87% | 10% |
| 60 | 87% | 87% | 11% |
| 80 | 76% | 86% | 13% |
| 100 | 64% | 83% | 15% |
| 160 | 39% | 80% | 19% |
| 220 | 7% | 59% | 38% |
| 280 | 2% | 0% | 94% |

**Tableau VII**

EXEMPLE 6: *Catalyseur III [ $Ni^0$/DPPF (1/6) sur noir Y200 ].*

L'essai est effectué selon le mode opératoire ci-dessus, en injectant une solution de 2M3BN (lot A) diluée à 50% en poids dans $CH_3CN$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII ci-dessous.

| Temps (mn) | TT (2M3BN) | RT (3+4PN) | RT (2M2BN) |
|---|---|---|---|
| 20 | 89% | 86% | 8% |
| 40 | 84% | 86% | 7% |
| 60 | 80% | 85% | 8% |
| 80 | 75% | 86% | 7% |
| 100 | 71% | 85% | 8% |
| 160 | 66% | 86% | 8% |
| 220 | 59% | 85% | 8% |
| 280 | 52% | 85% | 8% |
| 370 | 47% | 84% | 9% |
| 380 | 42% | 80% | 11% |
| 400 | 40% | 81% | 12% |
| 460 | 38% | 81% | 12% |
| 550 | 33% | 79% | 15% |

**Tableau VIII**

EXEMPLE 7 comparatif: *Catalyseur IV [ $Ni^0$/DPEphos (1/6) sur noir Y200 ].*

L'essai est effectué selon le mode opératoire ci-dessus, en injectant une solution de 2M3BN (lot B) diluée à 50% en poids dans $CH_3CN$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX ci-dessous :

| Temps (mn) | TT (2M3BN) | RT (3+4PN) | RT (2M2BN) |
|---|---|---|---|
| 20 | 12% | 0% | 100% |
| 40 | 7% | 0% | 99% |
| 60 | 5% | 0% | 100% |
| 90 | 4% | 0% | 100% |

**Tableau IX**

EXEMPLE COMPARATIF 8 Isomérisation de 2M3BN en 3PN selon un procédé en phase liquide, en présence du système catalytique $Ni^0$/DPEphos (1/6).

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon sont chargés : 20 mg (0,073 mmol ; M = 275,08 ; 1,0 eq) de $Ni(cod)_2$ et 235 mg (0,436 mmol ; M = 538,56 ; 6,0 eq) de DPEphos. 806 mg (8,05 mmol ; M = 81,12 ; 111 eq) de 2M3BN anhydre (lot C) sont ajoutés. Le mélange est porté sous agitation en système fermé à 150°C pendant une heure puis ramené à température ambiante (20°C) et dosé par CPG.

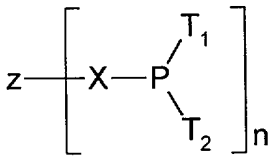
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau X ci-dessous :

| TT(2M3BN) | RT(3+4PN) | RT(2M2BN) | RT(2PN) | RT(MGN) |
|---|---|---|---|---|
| 97% | 68% | 9% | 14% | 4% |

**Tableau X**

REVENDICATIONS

1. Procédé d'isomérisation en phase gaz de mononitriles ramifiés aliphatiques et acycliques comprenant une insaturation éthylénique non conjuguée avec la fonction nitrile en mononitriles linéaires à une température inférieure à 170°C en présence d'un catalyseur métallique à l'état d'oxydation zéro ou un et d'un ligand caractérisé en ce que le ligand est une phosphine multidentate, de formule générale I suivante :



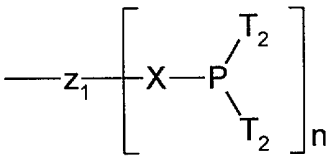
(I)

Dans laquelle :

X est :

- un radical hydrocarboné divalent linéaire ou non comprenant de 1 à 8 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- un radical de formule -$SiR_2$- dans la quelle R identique ou différent représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique ramifié ou non de 1 à 8 atomes de carbone, un radical phényl substitué ou non, ou
- un radical -NR- dans laquelle R a une signification identique à celle définie pour le radical -$SiR_2$-

$T_1$, $T_2$ identiques ou différents sont des radicaux monovalents représentant un radical phényl substitué ou non, le radical T1 pouvant représenter un groupement :



(II)

Z est un radical hydrocarboné linéaire ou non, aliphatique, cycloaliphatique, aromatique, arylaliphatique, alkylaromatique pouvant comprendre des hétéroatomes, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone

$Z_1$ représente un radical divalent correspondant à la définition du radical Z et pouvant être identique ou différent,

n est un nombre entier compris entre 2 et 6 (bornes incluses)

2. Procédé selon larevendication 1, caractérisé en ce que Selon une le radical Z est un radical cyclique aromatique ou aliphatique comprenant de 3 à 8 chaînons, pouvant comprendre des hétéroatomes et pouvant être substitué ou associé à d'autres cycles sous forme condensée.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mononitrile ramifié est choisi dans le groupe comprenant les alkènenitriles comprenant de 5 à 20 atomes de carbone tels que le 2-méthyl-3-buténénitrile, le 2-éthyl-3-butènenitrile et 2-propyl-3-butènenitrile.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal de transition est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le palladium et le platine.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est dispersé sur un support inerte.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le support inerte est choisi dans le groupe comprenant les alumines, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, les charbons.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la concentration en métal de transition est compris entre 0,1 % et 10 % en poids par rapport au poids du support.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en ligand est comprise entre 0,5 mole et 20 mole de ligand par mole de métal de transition.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

2823746

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 604245
FR 0105383

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| D,A | WO 96 16025 A (DU PONT)<br>30 mai 1996 (1996-05-30)<br>* revendications *<br>--- | 1 | C07C253/30<br>C07F15/04 |
| D,A | WO 97 36856 A (DU PONT ;HERRON NORMAN (US); DRULINER JOE DOUGLAS (US))<br>9 octobre 1997 (1997-10-09)<br>* revendications *<br>----- | 1 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| | | | C07C |

| Date d'achèvement de la recherche | Examinateur |
|---|---|
| 23 janvier 2002 | Pauwels, G |

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant



EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0105383 FA 604245

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-01-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|---|---|---|---|
| WO 9616025 | A | 30-05-1996 | US | 5440067 A | 08-08-1995 |
| | | | AT | 182136 T | 15-07-1999 |
| | | | BR | 9510346 A | 02-06-1998 |
| | | | CA | 2200302 A1 | 30-05-1996 |
| | | | CN | 1168664 A | 24-12-1997 |
| | | | DE | 69510816 D1 | 19-08-1999 |
| | | | DE | 69510816 T2 | 17-02-2000 |
| | | | EP | 0792260 A1 | 03-09-1997 |
| | | | ES | 2136320 T3 | 16-11-1999 |
| | | | JP | 10509175 T | 08-09-1998 |
| | | | KR | 267821 B1 | 16-10-2000 |
| | | | WO | 9616025 A1 | 30-05-1996 |
| WO 9736856 | A | 09-10-1997 | DK | 891324 T3 | 29-10-2001 |
| | | | EP | 0891324 A1 | 20-01-1999 |
| | | | WO | 9736856 A1 | 09-10-1997 |

EPO FORM P0465