CH 618 353 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: B 01 J 21/06
B 01 J 23/16
C 07 C 67/00

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11) 618 353

(21) Numéro de la demande: 14958/76

(22) Date de dépôt: 26.11.1976

(30) Priorité(s): 26.11.1975 US 635467
26.11.1975 US 635468

(24) Brevet délivré le: 31.07.1980

(45) Fascicule du brevet publié le: 31.07.1980

(73) Titulaire(s):
Emery Industries, Inc., Cincinnati/OH (US)

(72) Inventeur(s):
John F. White, Ridgewood/NJ (US)
Jerome C. Bertrand, Cincinnati/OH (US)

(74) Mandataire:
E. Blum & Co., Zürich

(54) Catalyseurs de métaux de transition, leur procédé de préparation et leur utilisation.

(57) On prépare un catalyseur de métal de transition immobilisé sur un support, par réaction d'un support hydroxylé avec un alcoolate de métal de transition de formule

$$M(OR)_nQ_m.$$

Les symboles sont définis dans la revendication 1. On chauffe entre 100° et 300°C le support et un excès de l'alcoolate de métal de transition, par rapport aux groupements hydroxyle de surface disponibles, dans un hydrocarbure inerte et en présence d'eau, pour effectuer une réaction de condensation de l'alcoolate de métal de transition ou de son oligomère avec les groupements hydroxyle de surface.

Les catalyseurs contiennent 3 à 60 % en poids d'un métal de transition présent sur et lié à la matrice de support par des ponts oxygène ainsi que les atomes de métal de transition sont liés les uns aux autres par des ponts oxygène.

Les catalyseurs sont particulièrement utilisables dans la préparation d'esters d'acides carboxyliques.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur de métal de transition immobilisé sur un support, caractérisé en ce qu'il contient 3 à 60% en poids d'un métal de transition choisi parmi les groupes IVb, Vb et VIb, ledit métal de transition étant présent sur et lié à la matrice de support par des ponts oxygène sous la forme d'un réseau réticulé polymère dans lequel les atomes de métal de transition sont liés les uns aux autres par des ponts oxygène.

2. Catalyseur de métal de transition selon la revendication 1, caractérisé en outre en ce qu'il s'agit d'une poudre fluide, finement divisée et stable à l'hydrolyse.

3. Catalyseur de métal de transition selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice de support est pratiquement totalement revêtue par le polymère de métal de transition, le support est choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine ou leurs mélanges, et le métal de transition est choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, l'hafnium et le vanadium.

4. Catalyseur selon la revendication 3, contenant 5 à 50% en poids de métal de transition lié qui est le titane.

5. Catalyseur de métal de transition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support est une argile acide du type montmorillonite.

6. Procédé de préparation d'un catalyseur de métal de transition selon la revendication 1 par réaction d'un support hydroxylé avec un alcoolate de métal de transition de formule

$$M(OR)_nQ_m$$

dans laquelle M est un métal de transition choisi dans les groupes IVb, Vb et VIb, OR est un radical alcoxy contenant de 1 à 18 atomes de carbone, n est un entier de 2 à la valence du métal M, Q est un groupement inerte qui ne réagit pas avec les groupements hydroxyle du support, le radical alcoolate OR ou l'alcool ROH formé au cours du procédé à partir de ce radical, et m est un entier tel que n+m satisfassent la valence du métal M, caractérisé en ce qu'on chauffe le support et un excès de l'alcoolate de métal de transition, par rapport aux groupements hydroxyle de surface disponibles, dans un hydrocarbure inerte et en présence d'eau, à une température comprise entre 100 et 300°C, pour effectuer une réaction de condensation de l'alcoolate de métal de transition ou de son oligomère avec les groupements hydroxyle de surface.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport des molécules d'alcoolate de métal de transition aux groupements hydroxyle de surface est supérieur à 1:1 et va jusqu'à 10^6:1, et est de préférence compris entre 2:1 et 10^2:1, l'hydrocarbure inerte est un hydrocarbure aliphatique et le rapport pondéral de l'hydrocarbure au support est compris entre 0,5:1 et 50:1, et de préférence entre 2:1 et 25:1.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la totalité ou une partie de l'eau est absorbée sur la surface du support hydroxylé.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le support hydroxylé est choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine et leurs mélanges.

10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la totalité ou une partie de l'eau est formé *in situ* par déshydratation des alcools.

11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que l'alcoolate de métal de transition est le titanate de tétra-isopropyle ou le titanate de tétrabutyle.

12. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que M est un métal choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, l'hafnium et le vanadium, et OR est un radical alcoxy saturé à chaîne droite ou ramifiée, contenant de 2 à 8 atomes de carbone, et en ce qu'on effectue le chauffage à une température comprise entre 120 et 250°C dans un hydrocarbure liquide aliphatique essentiellement saturé, ayant un point d'ébullition supérieur à 140°C et que le rapport des molécules d'alcoolate de métal de transition aux groupements hydroxyle disponibles sur le support est compris entre 1,5:1 et 10^4:1.

13. Utilisation d'un catalyseur de métal de transition selon la revendication 1, dans un procédé de préparation discontinue, continue ou semi-continue d'esters d'acides carboxyliques par estérification directe d'un acide ou d'un anhydride carboxylique par un alcool ou par échange d'esters d'un ester d'acide carboxylique avec un autre ester d'acide carboxylique, un autre alcool ou un autre acide carboxylique, procédé qui consiste à chauffer les réactifs à l'état liquide à une température comprise entre 100 et 300°C, en présence d'au moins 0,0005% en poids dudit catalyseur, par rapport aux réactifs.

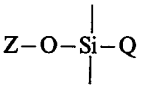
14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que le support est choisi dans le groupe comprenant la silice, l'aluminium ou leurs mélanges, et le métal de transition est choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, l'hafnium et le vanadium.

La présente invention se réfère aux catalyseurs de métaux de transition, à un procédé de leur préparation et à leur utilisation.

De nombreux métaux lourds, en particulier les métaux de transition, ont été liés à la surface de divers matériaux-supports par réaction d'un composé métallique avec les groupements hydroxyle de surface. De cette manière, il a été possible d'obtenir des catalyseurs supportés utilisables dans des applications très largement diversifiées comme la polymérisation, l'estérification, l'hydrogénation, l'oxydation, l'hydroformylation, etc.

La méthode probablement la plus courante de lier un métal à un support comprend la réaction des hydroxyles de surface avec un halogénure métallique. Par exemple, le brevet des E.U.A. N° 3166543 montre la réaction de noirs de charbon, comme les noirs au tunnel qui comportent des groupements hydroxyle sur leur surface, avec un halogénure d'un métal de transition, par exemple le tétrachlorure de titane, et le chauffage ultérieur avec un composé du silane pour obtenir un catalyseur utile pour la polymérisation des oléfines. Le brevet des E.U.A. N° 3166542 décrit de même des catalyseurs de polymérisation obtenus d'une manière presque similaire, mais dans lesquels le matériau-support est un solide minéral finement divisé comme l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de thorium, l'oxyde de magnésium, les silicates ou les aluminates.

D'autres procédés de fixation sont également connus. Par exemple, des catalyseurs d'hydroformylation contenant des motifs de formule



où Z représente le support et Q représente un groupement contenant du phosphore lié à un métal de transition, sont décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3832404 et obtenus: i) en faisant un composé d'un métal de transition avec un composé contenant du silicium et du phosphore, par exemple $(EtO)_3Si(CH_2)_2PR_2$ pour former un composé contenant un métal de transition lié au phosphore et en faisant réagir ce dernier composé avec un solide minéral contenant des groupements $-OH$, ou ii) à faire réagir le solide minéral avec le composé contenant le silicium et le phosphore, puis à faire réagir ce produit avec le composé du métal de transition. Des composés aminés des métaux de transition, comme le tétrakisdiéthylaminotitane, le tétrakisdiméthylaminozirconium et le dichlorodibutylaminotitane, ont également été décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3392160 comme réagissant avec des supports en particules finement divisées contenant des groupements hydroxyle et sont ensuite activés par une réaction ultérieure avec un composé organométallique. Le brevet des E.U.A. N° 3816340 montre la préparation de

catalyseurs de dismutation d'oléfines, par réaction d'une matrice pratiquement inerte ayant une surface hydroxylée avec un complexe d'un métal de transition comme le tétrakis(π-allyl)-tungstène ou -molybdène.

On sait également faire réagir divers composés métalliques contenant un ou plusieurs groupements alcoolate avec des matériaux-supports portant des groupements hydroxyle. Le brevet des E.U.A. N° 3326877 décrit des catalyseurs de polymérisation obtenus en faisant réagir un support minéral finement divisé avec des composés de formule $T(Q)_n$, où T est un métal des groupes IVa, Va ou VIa et Q est un radical alcoxy ou aryloxy, puis en faisant réagir ensuite avec un composé organométallique. Ce procédé exige que le support et que tous les diluants ou gaz vecteurs soient essentiellement anhydres quand l'ester du métal de transition est en contact avec le support. La présence d'eau empêche la réaction chimique désirée et produit un catalyseur inférieur ou donne une réaction ultérieure avec le composé organométallique. Pas plus d'un atome de métal de transition n'est présent par groupement hydroxyle de surface et de très faibles quantités de métal de transition sont liées au support. De même, le brevet des E.U.A. N° 3817931 décrit des catalyseurs convenant à la production de polyesters, que l'on obtient en faisant réagir un support portant des groupements hydroxyle avec des composés métalliques, comprenant les alcoolates de germanium, de titane, de zirconium et d'hafnium, en plus des halogénures métalliques et du composé organométallique. Chaque atome de métal est lié au support par de 1 à n−1 (où n est la valence du métal) liaisons oxygène (−O−) et la concentration du métal lié est très faible.

Voici encore une autre référence: le brevet des E.U.A. N° 3622522, décrit des catalyseurs de polymérisation d'oléfines contenant jusqu'à 15% en poids de gallium et/ou d'étain avec jusqu'à 50% en poids de chrome. Ces catalyseurs sont obtenus en déposant sur un support un composé du chrome, comme le trioxyde de chrome, et au moins un composé choisi dans le groupe comprenant les alcoolates et les arylates de gallium et d'étain, puis en chauffant à une température d'au moins 925°C. Les composés métalliques sont de préférence déposés sur le support à partir d'un solvant ou d'un agent dispersant non aqueux, et l'on effectue le chauffage dans de l'air ou un courant contenant de l'oxygène, essentiellement exempts d'eau (moins de 0,1% en poids d'eau).

On dispose également de divers modes opératoires permettant de produire des esters simples et polymères. Ils comprennent la synthèse directe par réaction d'un alcool et d'un acide carboxylique organiques, et les réactions d'échange où l'on échange la partie acyle

$$(R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-)$$

ou alcoxy (−OR) d'un ester existant avec une partie acyle ou alcoxy différente (voir Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 8, pp. 356-365. John Wiley & Sons, New York, 1965). Ces réactions comprennent l'acidolyse (réaction de l'ester avec un acide carboxylique pour échanger les parties acyle) et l'alcoolyse (réaction de l'ester avec un alcool pour échanger les parties alcoxy). Dans les réactions de transestérification, on chauffe deux esters pour effectuer l'échange des groupements acyle et alcoxy comme suit:

$$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR'' + R^*-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR^{**} \rightarrow R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR^{**} + R^*-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR''$$

Les réactions d'échange d'esters sont particulièrement utiles dans les cas où l'un des produits résultants est un produit à point d'ébullition relativement faible et peut être éliminé par distillation pour déplacer l'équilibre et amener la réaction à l'achèvement. Dans la préparation des polyesters, par exemple, cette caractéristique rend possible l'obtention des polymères de poids moléculaire élevé. En provoquant la redistribution des parties acyle, il est également possible de modifier les triglycérides ou des composés similaires contenant plusieurs groupements ester, pour obtenir une grande variété de produits utiles.

Avec les modes opératoires précédents, il est généralement avantageux d'utiliser des catalyseurs. On a utilisé de manière générale pour l'estérification des acides minéraux, comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, ainsi que d'autres acides, comme l'acide p-toluènesulfonique et l'acide benzènesulfonique. Des matériaux basiques, notamment les alcoolates de métaux alcalins et les carbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux, ont également été utilisés dans la production d'esters, comme catalyseurs pour les réactions d'alcoolyses. Il existe cependant deux problèmes principaux associés à l'utilisation de ces catalyseurs acides et basiques: ils activent des réactions secondaires entraînant la formation de sous-produits indésirables et ils nécessitent une neutralisation à l'achèvement de la réaction.

En raison de ces défauts, les composés des métaux de transition, en particulier les composés du titane contenant des groupements alcoxy ou acyle ont trouvé une utilisation accrue comme catalyseurs dans les procédés de préparation d'esters, car ils ne nécessitent pas de neutralisation et ils minimisent les réactions secondaires gênantes. On sait cependant que ces catalyseurs au titane s'hydrolysent en présence d'eau avec une perte d'activité proportionnelle. Cette caractéristique limite leur utilité dans de nombreux cas nécessite une grande quantité de catalyseurs pour assurer l'achèvement de l'estérification. Cela augmente les prix de revient du procédé et, ce qui est plus important, rend de plus en plus difficile l'obtention des esters exempts de résidus catalytiques. La présence de résidu catalytique dans l'ester obtenu est indésirable, car il fournit une couleur ou une teinte indésirable à l'ester et contribue à l'instabilité à l'oxydation, à l'instabilité thermique et à l'instabilité hydrolytique de l'ester.

Des polytitanates condensés de divers degrés d'hydrolyse et des orthotitanates polymères provenant de dérivés polyhydroxylés organiques ont été décrits respectivement dans le brevet des E.U.A. N° 2689858 et le brevet allemand N° 1142868. Ces catalyseurs présentent une amélioration finie dans la stabilité hydrolytique par rapport aux orthotitanates d'alkyle et aux acylates de titane; cependant, la quantité de résidu catalytique dans les esters obtenus est encore inacceptable, en particulier pour des applications très particulières dans lesquelles des esters limpides et brillants avec une bonne stabilité sont nécessaires.

On a maintenant fourni un procédé et des catalyseurs qui surmontent les inconvénients précédents. En outre, on a découvert de façon tout à fait inattendue que, dans le présent procédé, la présence d'eau est essentielle à la conduite de la réaction au lieu d'être un inconvénient, comme on pourrait s'y attendre d'après les enseignements de la technique antérieure. Les catalyseurs immobilisés sur le support obtenus par ce procédé ont généralement une activité élevée et une bonne stabilité en présence d'eau et sont des poudres fluides. Ils ont de préférence une fixation plus que monomère du composé du métal de transition, c'est-à-dire plus d'un atome de métal de transition lié par groupement hydroxyle de surface disponible, et les catalyseurs contiennent de 3 jusqu'à 60% de métal de transition lié. Les présents catalyseurs de métaux de transition sont extrêmement utiles dans des procédés d'estérification. Leur préparation peut être effectuée comme suit:

Le présent procédé consiste à chauffer un support hydroxylé avec un excès molaire (par rapport aux groupements hydroxyle disponibles) d'un alcoolate de métal de transition à une température comprise entre 100 et 300°C, préférablement avec agitation, dans un hydrocarbure aliphatique et en présence d'eau. En plus de la réaction de condensation avec les groupements hydroxyle de surface, une autocondensation de l'alcoolate du

métal de transition peut se produire également, de sorte qu'une matrice réticulée d'atomes de métal de transition comportant des ponts oxygène (—O—) recouvre le support et lui est liée. Les alcoolates de métaux de transition utiles ont la formule

$$M(OR)_nQ_m$$

dans laquelle M est un métal de transition choisi dans les groupes IVb, Vb et VIb, OR est un radical alcoxy contenant de 1 à 18 atomes de carbone, n est un entier compris entre 2 et la valence du métal M, Q est un groupement inerte qui ne réagit pas avec les groupements hydroxyle du support, le radical alcoolate OR ou l'alcool ROH formé au cours du procédé à partir de ce radical, et m est un entier de telle sorte que n+m satisfassent la valence du métal M. Le support peut être l'un quelconque des supports disponibles couramment, comportant plusieurs groupements hydroxyle sur sa surface.

On effectuera généralement le procédé à une température de 120 à 250°C dans un hydrocarbure aliphatique saturé, comme les huiles minérales. De préférence, les alcoolates de métaux de transition dans lesquels le radical —OR est un radical alcoxy à chaîne droite ou ramifiée saturée contenant de 2 à 8 atomes de carbone et le métal est le titane, le zirconium, l'hafnium ou le vanadium sont les plus utiles, et l'on préfère particulièrement les tétraalcoolates de titane. L'eau peut être présente au début de la réaction, soit ajoutée telle quelle, soit adsorbée sur le support, elle peut être ajoutée ensuite ou formée *in situ* par déshydratation des sous-produits alcooliques. Un excès de l'alcoolate de métal de transition est généralement nécessaire pour obtenir une fixation plus que monomère, c'est-à-dire plus d'un atome Ti lié par groupement hydroxyle de surface disponible. Le rapport des molécules d'alcoolate de métal de transition ayant réagi par groupement hydroxyle sera donc supérieur à 1:1 et peut aller jusqu'à une valeur aussi élevée que 10^6:1.

Les catalyseurs sont normalement des poudres fluides contenant de 3% en poids jusqu'à 60% en poids de métal de transition lié au support. Les catalyseurs immobilisés sur un support sont le résultat d'une matrice très réticulée d'atomes de métal de transition comportant des ponts oxygène (—O—) recouvrant le support et liée à ce support. Ce réseau polymère d'oxyde métallique rigide comportant plusieurs points de fixation du polymère au support contiendra encore suffisamment de groupements alcoolate pour être actif sur le plan catalytique.

On a également découvert que ces catalyseurs s'utilisent préférablement dans un procédé de préparation d'esters, qui élimine virtuellement les problèmes généralement associés à la production d'esters. Le présent procédé est applicable à des opérations discontinues, semi-continues ou continues dans lesquelles on obtient des esters, qu'il s'agisse usuellement d'esters simples ou de polyesters, par estérification directe ou par l'une quelconque des réactions connues du type échange. En raison de la stabilité hydrolytique du catalyseur utilisé, on peut utiliser le procédé pour des réactions d'estérification dans lesquelles de l'eau est formée comme sous-produit. En outre, avec le procédé de cette invention, les réactions secondaires indésirables sont virtuellement éliminées et l'on obtient des vitesses de réaction acceptables en utilisant de petites quantités du catalyseur de la présente invention. En raison de la petite quantité de catalyseur nécessaire et du fait que le catalyseur est immobilisé sur un support et présente une stabilité hydrolytique exceptionnelle, il est possible d'obtenir des esters extrêmement utiles contenant des taux très faibles, et dans certains cas des quantités négligeables, de résidu catalytique. Par suite, on peut obtenir des esters qui sont pratiquement incolores (comme l'eau) et présentent une bonne stabilité au cours du stockage et de l'utilisation ultérieurs.

Une autre caractéristique utile du procédé, qui est extrêmement importante dans la production discontinue, est le fait que les catalyseurs hétérogènes sont en général facilement séparables des esters résultants par filtration et réutilisables. Une autre caractéristique, qui est tout à fait inattendue et qui a une importance considérable pour les opérations industrielles, est la possibilité d'adaptation du procédé à l'utilisation avec des charges d'acides, d'anhydrides, d'alcools ou d'esters impurs qui contiennent typiquement des groupements fonctionnels cétoniques, aldéhydiques et oléfiniques et ne nécessitent normalement pas de purification longue et coûteuse avant leur utilisation. Ces impuretés nuisent normalement à la production des esters et/ou peuvent donner des produits très colorés qui sont inacceptables pour toutes les applications sauf celles de qualités très inférieures. Avec le présent procédé, on a cependant trouvé que l'on peut utiliser des charges de faible qualité directement et que les produits résultants ont une couleur et une stabilité améliorées.

L'utilisation des catalyseurs consiste préférablement à chauffer les réactifs à l'état liquide, à une température élevée en présence d'un catalyseur de métal de transition immobilisé sur un support. Les températures peuvent aller de 100 à 300°C et l'on peut effectuer le procédé à la pression atmosphérique ou sous une pression réduite. Le procédé est adaptable à des opérations discontinues, continues ou semi-continues pour la production d'esters d'acides carboxyliques et de polyesters, par estérification directe d'un acide ou d'un anhydride carboxylique par un alcool ou échange d'esters d'un ester d'acide carboxylique avec un autre ester d'acide carboxylique, un autre alcool ou un autre ester d'acide carboxylique. Les acides et les alcools aliphatiques, aromatiques et alicycliques, mono- et polyfonctionnels, peuvent être utilisés dans le procédé. Le procédé est également utilisable pour les échanges d'esters avec des produits esters synthétiques ou naturels (par exemple les triglycérides). On utilise le catalyseur immobilisé sur un support contenant de 3 à 60% en poids d'un métal de transition (groupes IVb, Vb et VIb) de la présente invention, et les métaux de transition sont de préférence le titane, le zirconium, l'hafnium ou le vanadium. La quantité de catalyseur supporté utilisée pour le procédé d'estérification peut être aussi faible que 0,0005% en poids par rapport aux réactifs introduits, et peut aller jusqu'à des quantités très importantes, comme c'est le cas quand on fait passer les réactifs dans une colonne chauffée garnie avec le catalyseur.

Le présent procédé concerne la préparation de catalyseurs de métal de transition immobilisés sur un support par réaction d'un support hydroxylé et d'un alcoolate de métal de transition. Les composés de métal de transition utiles pour ce procédé ont la formule générale

$$M(OR)_nQ_m$$

dans laquelle M est un métal de transition choisi dans les groupes IVb, Vb et VIb, OR est un radical alcoxy contenant de 1 à 18 atomes de carbone, comme par exemple les groupements éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, t-butoxy, n-octoxy, 2-éthylhexyloxy, n-décyloxy, allyloxy, tridécyloxy, stéaryloxy, isotridécyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, etc., n est un entier de 2 à la valence du métal M, Q est un groupement inerte qui ne réagit pas avec les groupements hydroxyle du support le radical alcoolate OR ou l'alcool ROH formé au cours du procédé à partir de ce radical, et m est un entier tel que n+m satisfassent la valence du métal de transition M. Les groupes des métaux auxquels on se réfère ici sont ceux de la classification périodique telle qu'on la trouve sur la couverture du «Handbook of Chemistry and Physics», 56e édition, 1975-76, CRC Press, Cleveland, Ohio, U.S.A. Les composés des métaux de transition particulièrement utiles sont ceux dans lesquels le radical —OR est un radical alcoxy saturé à chaîne droite ou ramifiée contenant de 2 à 8 atomes de carbone et dans lesquels le métal de transition est le titane, le zirconium, l'hafnium ou le vanadium. Des exemples des composés des métaux de transition comprennent, mais ne leur sont pas limités: le tétraéthoxytitane, le tétra-isopropoxytitane, le tétrabutoxytitane, le tétra-isobutoxytitane, le diméthoxydibutoxytitane, le méthoxy-

butoxydiisopropoxytitane, le méthoxyisopropoxydibutoxytitane, le tétrabutoxyvanadium, le tétrabutoxyzirconium, le tétra-isopropoxyzirconium, le pentaméthoxyvanadium, le penta-isopropoxyvanadium, le vanadate de triisopropyle, le vanadate de tributyle, le tétra-isopropoxyhafnium, l'isopropylate de chrome (II), le dodécylate de chrome (III), l'isopropylate de chrome (IV), l'éthylate de chrome (VI), etc. On peut également utiliser pour le procédé de cette invention des composés de métaux de transition contenant un groupement métallocétonique (par exemple $\geq V=O$), ainsi que d'autres composés contenant des groupements inertes, c'est-à-dire des groupements qui ne nuisent pas à la réaction. Les composés de métaux de transition particulièrement utiles pour cette invention ont tous leurs valences disponibles satisfaites par un radical alcoolate saturé, et les tétraalcoolates de titane constituent un mode de réalisation particulièrement préféré.

Dans le présent procédé, on fait de préférence réagir les composés de métaux de transition décrits ci-dessus avec l'un quelconque des matériaux de support classiques et couramment utilisés ayant une surface hydroxylée, c'est-à-dire comportant plusieurs groupements hydroxyle fixés à la surface de la matrice. Les groupements hydroxyle de surface fournissent les sites de fixation du métal de transition au support, que l'on peut représenter

$$Z\left(-O-\underset{|}{\overset{|}{M}}-\right)_x-$$

dans laquelle Z représente la matrice-support et M est un métal de transition tétravalent, x indiquant le nombre de ses fixations (correspondant au nombre de groupements hydroxyle disponibles) présent sur le support. Les supports peuvent être des matériaux produits de manière synthétique ou des substances naturelles et peuvent être anhydres ou contenir de l'humidité. La granulométrie peut également largement varier. En fait, le procédé est d'ordinaire également utile quand le matériau de support est sous forme de sphères, de tubes creux, d'anneaux, de barres, de fibres, de plaquettes ou de formes similaires. On notera cependant que le présent procédé a une application particulière aux supports finement divisés, et que plus grande sera la surface spécifique et plus élevé sera le nombre de groupements hydroxyle de surface, plus grande sera la réactivité potentielle du support avec le composé de métal de transition.

Pour illustrer le grand nombre et les types très divers de supports que l'on peut utiliser dans ce procédé, on notera que même des noirs de charbon ayant des groupements hydroxyle à leur surface, comme les noirs au tunnel et les noirs au four, peuvent être utilisés efficacement. De même, les oxydes minéraux synthétiques de silicium, du magnésium, de l'aluminium, du zinc et leurs mélanges sont également des supports utilisables. On peut utiliser des polymères organiques ayant une fonctionnalité hydroxyle latérale ou une fonctionnalité qui peut être transformée en groupements hydroxyle. Des matrices de silice et d'alumine ou leurs mélanges, qui peuvent également contenir de petites quantités d'oxydes alcalins et alcalino-terreux, d'oxyde de fer, d'oxyde de zinc, etc., sont particulièrement utilisables en raison de leur facile disponibilité à partir de sources naturelles. Ces supports peuvent être utilisés tels quels, ou bien ils peuvent être en outre activés par exemple par traitement acide ou un traitement similaire.

Une liste partielle et non exhaustive des supports solides minéraux appropriés comprend l'alumine, la silice, la silice fumée, le gel de silice, les argiles naturelles comme les argiles du type kaolinite, les argiles du type smectite en particulier montmorillonite, les argiles du type vermiculite, les argiles du type palygorskite, les argiles du type chlorite et mica, etc., les zéolites, la zircone, l'oxyde de titane, l'oxyde de thorium, la magnésie, les aluminates comme la bauxite et le corundum, les silicates comme le chrysolite, l'actinolite, etc.

En raison de l'aptitude du procédé à former un revêtement polymère contenant le métal de transition et très réticulé sur la surface du support par condensation de l'alcoolate de métal de transition, il n'est pas nécessaire que le support contienne une concentration élevée de groupements hydroxyle pour obtenir un catalyseur actif ayant un pourcentage pondéral élevé de métal de transition lié. Cela est contraire aux enseignements de la technique antérieure où la teneur en métal de transition est directement proportionnelle à la quantité de groupements hydroxyle de surface ayant réagi. Il est théoriquement possible d'utiliser le présent procédé pour obtenir un support catalytique dans lequel le polymère de métal de transition recouvre totalement le support et est immobilisé et lié à la matrice-support par seulement un groupement $-OH$. Il est cependant évident qu'un plus grand nombre de groupements hydroxyle de surface facilite la réaction et permet en général de recouvrir totalement le support plus uniformément et avec une plus grande efficacité. Pour cette raison, on préfère que le support contienne plusieurs groupements hydroxyle. Il n'y a normalement évidemment aucune limite supérieure à la quantité de groupements hydroxyle présente sur la matrice-support.

Par ce procédé, il est possible d'obtenir généralement des catalyseurs ayant une activité supérieure et contenant des quantités nettement supérieures de métal de transition lié au support, c'est-à-dire immobilisé, de sorte que le métal de transition ne sera pas perdu par le catalyseur pendant la réaction ultérieure dans laquelle on l'utilise. Pour les réactions d'estérification, en plus de l'activité catalytique accrue, ces catalyseurs permettent ordinairement l'amélioration de la couleur et de la stabilité des esters obtenus et rendent possible l'obtention des esters ayant des teneurs résiduelles très faibles en métal de transition. On peut dire que l'amélioration consiste à chauffer le support hydroxylé avec un excès de l'alcoolate de métal de transition dans un milieu hydrocarboné inerte, en présence d'eau à une température élevée entre 100 et 300°C et de préférence avec agitation, pour effectuer la réaction de condensation de l'alcoolate de métal de transition avec les groupements hydroxyle de surface.

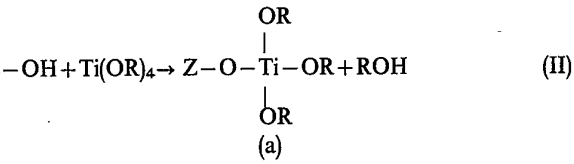
On pense, bien que l'on ne désire pas se lier à l'explication et aux équations suivantes, que la réaction entre le support et l'alcoolate de métal de transition peut être représentée comme suit:

$$Z-(-OH)_x+xM(OR)_nQ_m \rightarrow Z-(-OM(OR)_{n-1}Q_m)_x+xROH \quad (I)$$

où Z, M, R, Q, x, n et m sont tels que définis précédemment. L'équation précédente décrit également ce qui a été enseigné par la technique antérieure où l'on effectue les réactions dans des conditions anhydres ou essentiellement anhydres. Cependant, dans la présente invention quand le procédé peut s'effectuer dans un milieu réactionnel approprié, en présence d'eau et avec un excès de l'alcoolate de métal de transition (par rapport aux groupements $-OH$ de surface disponibles), il se produit une polycondensation de l'alcoolate de métal alcalin en formant un polymère de l'oxyde du métal de transition réticulé qui est lié à la surface du support. D'après l'équation précédente, il est évident que, par excès d'alcoolate de métal de transition, on désigne une quantité molaire supérieure à x, soit plus d'une molécule d'alcoolate de métal de transition réagissant par groupement hydroxyle de surface disponible. Bien qu'il soit théoriquement possible que tous les groupements $-OH$ de surface réagissent de la manière précédente, cela n'est pas nécessaire. Comme l'alcoolate de métal de transition peut subir une polymérisation (autocondensation), il est encore possible que tout le métal de transition introduit soit incorporé sur le support et que l'on obtienne des taux élevés de métal de transition lié au support, avec le résultat que l'on obtient des catalyseurs extrêmement actifs et utiles.

Dans le cas où l'alcoolate de métal de transition est un alcoolate de titane de formule $Ti(OR)_4$ et si l'on considère la

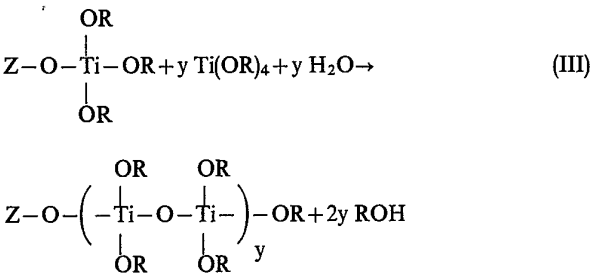
réaction à un seul groupement hydroxyle, la réaction sera représentée par l'équation:



(II)

(a)

Cependant, quand davantage de composé de métal de transition est disponible, et en présence d'eau, pour effectuer la réaction, la condensation peut se produire à l'un quelconque ou à tous les groupements OR de la partie (a). Si l'on considère la réaction sur seulement l'un des groupements OR, la réaction sera représentée comme suit:



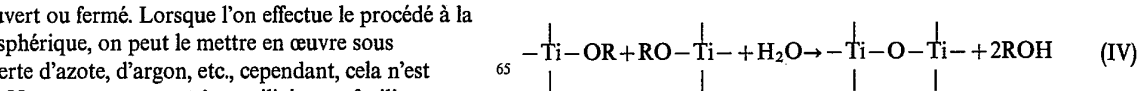
(III)

Il est évident que l'un quelconque des autres groupements —OR peut également subir la réaction de la même manière et également que la condensation avec des parties —OR adjacentes provenant de groupements latéraux différents peut se produire, avec pour résultat l'obtention d'un polymère de titanate réticulé très complexe sur la surface du substrat. L'homme de l'art verra également qu'il est également possible qu'une certaine condensation (polymérisation) se produise avant la réaction avec un groupement hydroxyle de surface comme indiqué dans l'équation II. Le degré de condensation dépendra essentiellement de la quantité d'alcoolate de métal de transition, de la disponibilité de l'eau pour effectuer la réaction et des conditions de réaction, alors que la quantité de réticulation sera également fonction de l'alcoolate de métal de transition particulier utilisé, c'est-à-dire du nombre de substituants alcoolate disponibles pour la réaction. Les équations précédentes sont uniquement données à titre illustratif et représentent la réaction globale sans tenir compte des étapes par lesquelles une réaction particulière peut se produire.

Pour obtenir les catalyseurs immobilisés sur un support de cette invention, on effectue d'ordinaire le procédé à une température élevée de 100 à 300° C. La température est usuellement déterminée par l'alcoolate de métal de transition particulier utilisé, la quantité d'eau présente dans le mélange réactionnel au début de la réaction et la vitesse et l'étendue de la réaction recherchées. Il est évident que, bien qu'il soit possible d'effectuer le procédé à 100° C, la vitesse peut être telle qu'elle rend le procédé irréalisable, et il serait donc avantageux d'augmenter la température de réaction, car les produits résultants seront essentiellement les mêmes. Il est généralement plus avantageux d'effectuer la réaction à une température comprise entre 120 et 250° C. La réaction peut être effectuée à la pression atmosphérique ou dans un récipient clos à des pressions manométriques allant jusqu'à environ 70 kg/cm^2, et mieux encore allant jusqu'à environ 35 kg/cm^2. A un certain degré, la température déterminera si l'on peut effectuer la réaction en récipient ouvert ou fermé. Lorsque l'on effectue le procédé à la pression atmosphérique, on peut le mettre en œuvre sous atmosphère inerte d'azote, d'argon, etc., cependant, cela n'est pas nécessaire. Un gaz vecteur peut être utilisé pour faciliter l'élimination de l'alcool et des autres sous-produits formés pendant la réaction. Bien que de nombreuses variantes soient possibles, on obtient d'excellents résultats quand on effectue la réaction à la pression atmosphérique en présence d'air, tout en évacuant tous les sous-produits gazeux et en condensant et en recueillant dans un piège approprié l'alcool formé pendant la condensation.

Pour obtenir le catalyseur de métal de transition immobilisé sur un support, il est généralement nécessaire d'utiliser comme milieu réactionnel un hydrocarbure approprié. Bien que le rôle exact de l'hydrocarbure ne soit pas connu de manière précise, en plus du rôle normal d'un milieu de réaction qui consiste à répartir uniformément la chaleur et à permettre ainsi une vitesse de réaction plus maîtrisable, on suppose que l'hydrocarbure sert également à solubiliser l'alcoolate de métal de transition et à enrober la surface du support pour empêcher l'agglomération des particules de catalyseur finement divisées. L'hydrocarbure peut faciliter également la récupération du produit catalytique immobilisé final. Les hydrocarbures aliphatiques utilisables comprennent les paraffines normales (C_nH_{2n+2}), les isoparaffines (C_nH_{2n+2}), les oléfines (C_nH_{2n}), les dioléfines (C_nH_{2n-2}) et les cycloparaffines (C_nH_{2n}) ainsi que leurs mélanges. Des hydrocarbures aromatiques peuvent également être présents dans le mélange. Il est généralement indiqué d'utiliser des hydrocarbures qui soient en majeure partie saturés, car la présence de quantités excessives d'insaturation oléfinique entraîne la formation d'une couleur indésirable, en particulier si l'on effectue le procédé en présence d'air. Quand l'hydrocarbure est essentiellement un hydrocarbure saturé aliphatique, ces problèmes sont évités. Le milieu réactionnel à base d'hydrocarbures aliphatiques peut comporter les paraffines normales, les isoparaffines, les cycloparaffines ou leurs mélanges, avec de petites quantités d'oléfines. Ces hydrocarbures peuvent contenir d'environ 8 à environ 40 atomes de carbone et sont généralement obtenus par distillation fractionnée des fractions de pétrole à base de paraffine. Ils comprennent généralement des mélanges des hydrocarbures liquides huileux dans la gamme de C_{14} à C_{32}. Pour les besoins de cette invention, il est particulièrement utile que l'hydrocarbure aliphatique soit un liquide à environ 30° C ou au-dessous, et ait un point d'ébullition supérieur à 140° C. Les hydrocarbures aliphatiques utiles comprennent, mais ne leur sont pas limitées, les huiles blanches, la paraffine liquide et les nombreuses huiles minérales et les huiles combustibles lourdes disponibles dans le commerce. En général, le rapport de l'huile hydrocarbonée au support sera compris entre 0,5:1 et 50:1 et, de préférence, entre 2:1 et 25:1, sur la base du poids.

Comme indiqué précédemment, la présence d'eau est essentielle pour obtenir les catalyseurs immobilisés très actifs de cette invention. Bien que le groupement hydroxyle de surface puisse réagir avec l'alcoolate de titane en l'absence d'eau, la réaction ultérieure (condensation) ne peut pas se produire si l'on maintient des conditions anhydres. Comme une mole d'eau est nécessaire pour chaque pont oxygène formé (voir l'équation III), au moins une mole d'eau par mole d'alcoolate de métal de transition à condenser est nécessaire pour la polycondensation. Normalement la présence de quantités supérieures d'eau (même aussi élevées qu'un excès molaire de dix fois) ne nuit cependant pas à la réaction ou à l'activité du catalyseur résultant. Pour cette invention, l'eau peut être ajoutée au début de la réaction, elle peut être introduite de façon continue ou intermittente au cours de la réaction, ou formée *in situ*. Ces modes opératoires peuvent également être combinés de manière quelconque pour obtenir la quantité nécessaire d'eau pour effectuer la réaction de condensation. Dans le cas d'un alcoolate de titane, la réaction globale peut être représentée comme suit:

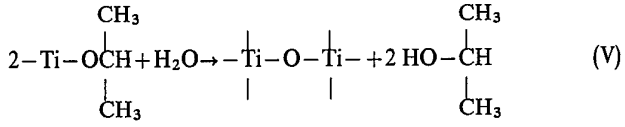


(IV)

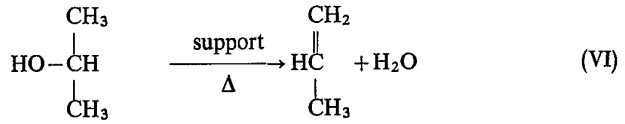
Il n'est cependant pas nécessaire que toute l'eau requise, par rapport à la quantité d'alcoolate de métal de transition introduit,

soit présente au début de la réaction. Il suffira que suffisamment d'eau soit ajoutée ou formée pendant la réaction pour obtenir la condensation. Si l'on ajoute l'eau au début de la réaction, on peut l'ajouter au mélange réactionnel telle quelle ou bien elle peut être présente sur le support. Cette dernière solution s'est révélée être une façon particulièrement commode d'introduire l'eau dans le système et elle est particulièrement avantageuse en ce qu'elle amorce la condensation en ce que la totalité ou une partie de l'eau requise est disponible à la surface du support. Quand on désire effectuer la réaction d'une manière continue ou semi-continue, il peut être avantageux d'introduire continuellement l'eau de manière mesurée dans le système réactionnel ou de l'ajouter en plusieurs fois.

Dans un autre mode encore de réalisation utile de ce procédé, on forme une partie de l'eau requise *in situ*, c'est-à-dire dans le réacteur pendant le cours de la réaction, en déshydratant les alcools formés par suite de la condensation. D'après l'équation IV, on voit que l'on obtient deux molécules d'alcool pour la formation de chaque pont $-O-$, ce qui fournit une source plus que suffisante et se renouvelant d'elle-même d'eau pour permettre la condensation si l'on déshydrate l'alcool. En considérant le cas où l'alcoolate de métal de transition est un isopropylate de titane, les réactions globales montrant la condensation de deux parties isopropylate et la déshydratation de l'alcool résultant seraient les suivantes:



(V)



(VI)

Une petite quantité d'acide, comme l'acide sulfurique ou un acide similaire, peut être ajoutée au mélange réactionnel pour faciliter la déshydratation (équation VI); cependant, de tels catalyseurs acides ne sont pas nécessaires. Bien que ce ne soit pas essentiel, il est généralement avantageux d'avoir une petite quantité d'eau telle qu'elle pourrait être adsorbée sur un support présent au début de la réaction pour amorcer la condensation puis, lorsque l'on augmente la température de réaction et que la quantité d'alcool dans le réacteur augmente, de former de l'eau supplémentaire *in situ* par déshydratation de l'alcool pour compléter la condensation. Il n'est pas nécessaire que le produit de déshydratation soit éliminé du réacteur; cependant, quand on effectue le procédé dans des conditions atmosphériques, ces produits seront généralement facilement éliminés par évacuation si le produit est un gaz (par exemple le propène) ou par condensation et recueil dans un piège approprié quand le produit est un liquide de faible point d'ébullition.

La quantité pondérale de métal de transition lié à la matrice-support dépendra de la quantité et du type de l'alcoolate de métal de transition utilisé et de l'étendue de la condensation. Le métal de transition constituera de 3% du catalyseur immobilisé jusqu'à 60%. De manière plus générale, entre 5 et 50% en poids du métal de transition sont liés au support. Pour obtenir les catalyseurs immobilisés, normalement le rapport des molécules d'alcoolate de métal de transition à chaque groupement hydroxyle disponible sera supérieur à 1:1 et ira jusqu'à 10^6:1, et il sera de préférence compris entre 1,5:1 et 10^4:1. Avec des supports ayant des teneurs en groupements hydroxyle relativement élevées, par exemple 10^{-4} à 10^{-3} équivalent de groupements hydroxyle par gramme de support, ce rapport sera généralement compris entre 2:1 et 10^2:1.

Les catalyseurs de cette invention sont typiquement des poudres fluides qui sont facilement manipulées et qui, en raison de leur stabilité à l'hydrolyse, peuvent être conservées pendant de longues périodes de temps sans qu'elles perdent leur activité catalytique. On peut facilement les récupérer en utilisant des modes opératoires de filtration classiques et on peut les réutiliser.

Les catalyseurs immobilisés ont une structure complexe consistant en un réseau polymère très réticulé contenant le métal de transition, lié à la surface du support, par suite de la réaction de l'alcoolate de métal de transition avec les groupements hydroxyle de surface du support et la polycondensation de l'alcoolate de métal de transition. Le revêtement superficiel polymère est une matrice réticulée d'atomes de métal de transition liés les uns aux autres et au support par des ponts oxygène ($-O-$). Avec le procédé décrit, la matrice rigide contient cependant, en général, encore suffisamment de groupements alcoolate n'ayant pas réagi pour qu'elle ait un degré élevé d'activité catalytique. On pense que ces groupements alcoolate, qui sont présents sur la surface du polymère d'oxyde de métal de transition, peuvent en outre être également présents dans la matrice. Il est possible par ce procédé de revêtir totalement des matériaux de support ayant même une faible teneur en groupements hydroxyle et des supports ayant des surfaces très irrégulières, de sorte que seuls le polymère d'oxyde de métal de transition et les groupements alcoolate sont présents sur la surface du catalyseur immobilisé jusqu'à une profondeur considérable.

En général, les catalyseurs de cette invention auront une utilité dans une quelconque application dans laquelle on a utilisé jusqu'à présent des catalyseurs de métaux de transition des groupes IVb, Vb ou VIb. De telles applications comprennent, sans leur être limitées, la métathèse et la polymérisation des oléfines, la cyclooligomérisation des alcynes et des alcènes, les polymérisations Ziegler-Natta, l'hydrogénation, etc. Ils sont particulièrement utiles avec les réactions d'estérification et d'échange d'esters, comprenant les transestérifications. Les avantages de ces catalyseurs immobilisés sont nombreux, mais ce sont essentiellement leur stabilité à l'hydrolyse, leur aptitude à être pratiquement totalement éliminés à la fin de la réaction par de simples opérations de filtration, et le fait que pratiquement tout le métal de transition est lié audit support et ne se dissoudra pas dans le mélange réactionnel.

Les catalyseurs immobilisés ont une utilité particulière dans la préparation d'esters utilisés comme plastifiants, lubrifiants, comprenant les huiles de base et les additifs, comme additifs et intermédiaires pour les polymères, etc. Comme le catalyseur de métal de transition actif est lié à la surface du support et non dissous dans le mélange réactionnel, tous les corps colorés formés qui contiennent le métal sont emprisonnés sur la surface du catalyseur et peuvent être éliminés par filtration à la fin de la réaction.

Comme pratiquement la totalité du catalyseur peut être éliminée des esters préparés en utilisant ces dits catalyseurs, les esters et polyesters résultants essentiellement dépourvus de métaux ont en général une stabilité accrue à l'hydrolyse, à l'oxydation et à la chaleur. Cela est une considération particulièrement importante en ce qui concerne les esters qui doivent satisfaire certaines exigences en ce qui concerne la teneur en métaux, comme les lubrifiants pour turbine du type ester à 3 cSt (99°C) et 1 cSt (260°C), qui doivent satisfaire aux normes strictes MIL-L-7808 G et MIL-L-27502.

La présente invention décrit également la production discontinue, continue ou semi-continue d'esters d'acides carboxylique comprenant d'ordinaire les esters simples et les polyesters. Elle peut s'utiliser avec des réactions dans lesquelles on combine directement un acide carboxylique ou un anhydride d'acide carboxylique avec un alcool mono- ou polyfonctionnel, pour obtenir un ester. Elle est de même utile dans l'une quelconque des réactions bien connues du type échange d'ester, dans lesquelles

un radical acyle et/ou alcoxy provenant d'un ester existant est échangé avec un autre radical acyle et/ou alcoxy. Comme indiqué, le procédé est utile pour la formation d'esters simples dans lesquels au moins l'un des réactifs (acide, anhydride ou alcool) est monofonctionnel; cependant, l'ester simple peut comporter plus d'une partie ester dans la molécule, comme c'est le cas quand on fait réagir le glycérol avec un acide gras. Le procédé trouve également une utilisation dans la préparation des polyesters, c'est-à-dire des matériaux polymères contenant un motif ester.

Le procédé est utilisable avec un quelconque acide ou anhydride mono- ou polycarboxylique, comprenant les acides aliphatiques, aromatiques ou alicycliques, ou leurs mélanges, qui peuvent en outre contenir d'autres substituants. Les acides peuvent être saturés ou comporter une insaturation oléfinique. Des acides types comprennent les acides acétique, vinylacétique, phénylacétique, triphénylacétique, propionique, acrylique, méthacrylique, β-phénylacrylique, n-butyrique, isobutyrique, valérique, isovalérique, 5-phényl-n-valérique, hexoïque, 2-éthylhexoïque, heptoïque, caproïque, octanoïque, pélargonique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléique, érucique, linoléique, linolénique, éléostéarique, lignocérique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, azélaïque, sébacique, décane-1,10-dicarboxylique, pentadécane-1,15-dicarboxylique, pentacosane-1,25-dicarboxylique, 1,2,3-propanetricarboxylique, crotonique, maléique, fumarique, mésaconique, citraconique, itaconique, muconique, aconitique, etc.

Les acides alicycliques utiles compris sont les acides cyclopropanecarboxylique, cyclobutanecarboxylique, cyclopentanecarboxylique, cycloheptanecarboxylique, cyclohexanecarboxylique, cyclopropanedicarboxylique, cyclohexanedicarboxylique, cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique, cyclopentène-2-carboxylique, 1-cyclohexène-1-carboxylique, cyclohexadiène-1,2-dicarboxylique, 1,3-cyclohexane-1,4-dicarboxylique, l'acide dicarboxylique formé par l'addition de Diels-Alder de l'acide acrylique sur l'acide linoléique, etc.

Des acides aromatiques appropriés que l'on peut utiliser dans le présent procédé comprennent l'acide benzoïque, les acides toluiques, l'acide α-naphtoïque, l'acide β-naphtoïque, les acides o-, m- et p-éthylbenzoïques, l'acide p-phénylbenzoïque, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique, etc.

De nombreux acides substitués peuvent être utilisés, et ils comprennent les acides hydroacétique, chloroacétique, bromoacétique, cyanoacétique, lactique, α- ou β-hydroxypropionique, citrique, ricinoléique, α- ou β-chloroacrylique, β-bromoacrylique, 2-hydroxycyclohexanecarboxylique, o-, m- et p-chloro- ou bromobenzoïque, o-, m- et p-hydroxybenzoïque, o-, m- et p-nitrobenzoïque, o-, m- et p-méthoxybenzoïque, hydroxyphtalique, etc. Divers acides mélangés obtenus à partir de nombreuses sources naturelles, comme les acides gras du tallöl, les acides gras de la lanoline, les acides gras de la noix de coco et les acides de la cire montan, etc., peuvent également être utilisés. Des acides de poids moléculaire élevé comprenant les acides dimères, trimères et leurs polymères supérieurs obtenus par polymérisation d'acides gras à insaturation oléfinique, comme l'acide oléique, l'acide linoléique ou leurs mélanges, sont également utiles ainsi que d'autres produits acides de poids moléculaire élevé comme les acides ramifiés à groupements α-alkyle ou α,α-dialkyle, obtenus par addition radicalaire de monoacides à courte chaîne, par exemple les acides propioniques, à des α-oléfines de poids moléculaire élevé, et les produits acides mélangés de poids moléculaire élevé que l'on obtient par ozonation ou oxydation des oléfines de poids moléculaire élevé. Des anhydrides types des mono- ou diacides que l'on peut utiliser pour le procédé comprennent l'anhydride acétique, l'anhydride adipique, l'anhydride maléique, l'anhydride phtalique, l'anhydride trimellitique, l'anhydride benzoïque, etc.

Les alcools que l'on peut faire réagir avec les acides et anhydrides carboxyliques susmentionnés sont des monoalcools ou des diols, des triols ou des alcools de polyfonctionnalité supérieure. Ils comprennent les alcools aliphatiques, alicycliques et aromatiques, qui peuvent contenir des substituants additionnels, et les étheralcools, c'est-à-dire les éthers intermoléculaires formés par condensation de deux ou plusieurs molécules d'un polyol, accompagnée d'élimination d'eau. A titre d'illustration, les monoalcools utilisables comprennent l'éthanol, le chloroéthanol, le cyanoéthanol, le n-propanol, le s-propanol, le n-butanol, le t-butanol, l'alcool isoamylique, le n-hexanol, le 2-éthylhexanol, le n-octanol, le n-décanol, l'isodécanol, l'alcool caprylique, l'alcool laurylique, l'alcool myristylique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, les oxoalcools comme l'alcool tridécylique qui est principalement du tétraméthyl-1-nonanol, et l'alcool hexadécylique qui est un mélange complexe d'alcools primaires caractérisés comme des 2,2-dialkyléthanols dans lesquels les groupements alkyle sont essentiellement des radicaux en C_6 et C_8 ramifiés par des groupements méthyle, le cyclohexanol, l'alcool benzylique, les alcools o-, m- et p-méthoxybenzyliques, les alcools o-, m- et p-méthylbenzyliques, l'alcool phényléthylique, l'alcool triphényléthylique, etc. Les polyols utilisables dans cette invention comprennent l'éthylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol, le 1,3-propylèneglycol, le 1,2-butanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 1,4-pentanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le 2,3-diméthyl-2,3-butanediol, le triméthylolpropane, le mannitol, le sorbitol, le glycérol, le pentaérythritol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le xylénol, les bisphénols comme le bisphénol A, etc. Les éther-alcools que l'on peut utiliser sont le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, les polyoxyéthylène- ou polyoxypropylèneglycols de poids moléculaire allant jusqu'à environ 4000, l'éther monométhylique du diéthylèneglycol, l'éther monoéthylique du diéthylèneglycol, l'éther monométhylique du triéthylèneglycol, butoxyéthanol, l'éther monobutylique du butylèneglycol, le dipentaérythritol, le tripentaérythritol, le tétrapentaérythritol, le diglycérol, le triglycérol, le tétraglycérol, le pentaglycérol, l'hexaglycérol, l'heptaglycérol, l'octaglycérol, etc.

En plus des acides, anhydrides et alcools mentionnés précédemment, les esters que l'on forme à partir de ces composés peuvent également être utilisés dans le procédé. Les esters pouvant être utilisés dans des réactions d'échange comprennent l'acidolyse, l'alcoolyse et la transestérification. Les esters synthétiques et les esters obtenus à partir de sources naturelles sont utilisables dans ce but. Bien que typiquement les teneurs en esters de ces produits naturels soient très élevées, des produits contenant moins de 50% d'esters sont également utilisables. On utilise avantageusement dans le procédé de cette invention les matières grasses et les huiles naturelles tant d'origine animale que d'origine végétale, et on peut les modifier de nombreuses façons pour obtenir les esters utiles. Bien que ces matières grasses et ces huiles soient composées essentiellement de triglycérides, d'autres esters peuvent également être présents.

Les conditions de réaction utilisées dans ce procédé peuvent varier sur une large gamme selon le type de réaction utilisé, les réactifs particuliers et les résultats à obtenir. En général, les températures seront comprises entre 100 et 300°C et plus généralement entre 125 et 250°C. Des réactions effectuées à des températures nettement inférieures à 100°C ne se font pas à une vitesse acceptable et l'on n'observe généralement aucun avantage lorsque l'on opère à des températures nettement supérieures à 300°C. La température et les autres conditions de réaction dépendront évidemment de la façon dont on effectue le procédé qui, comme on l'a déjà mentionné, peut être effectué en discontinu, en continu ou en semi-continu. Il est évident que, dans une opération continue, par exemple, où une colonne est garnie avec le catalyseur sous une forme appropriée et où on obtient des durées de contact très courtes, les températures

seront généralement supérieures à celles nécessaires pour un système discontinu. Il est également évident que, dans une opération continue où le produit passe dans une série de récipients de réaction, il peut être avantageux de faire fonctionner les réacteurs terminaux sous un vide supérieur et/ou à des températures supérieures. De nombreuses variantes du procédé sont possibles et font partie du domaine de cette invention.

On peut effectuer la réaction à la pression atmosphérique, ou bien la pression peut être réduite ou augmentée au-dessus de la pression atmosphérique. En général, les mêmes critères que ceux mentionnés précédemment pour la température s'appliqueront aux exigences de pression du système. Pour faciliter l'achèvement de la réaction en éliminant l'eau et les autres produits volatils, par exemple les glycols, les étapes finales de la réaction seront généralement effectuées à pression réduite. Ces modes opératoires sont particulièrement avantageux lorsque l'on désire des produits esters ayant de faibles indices d'acide et quand la formation de polyesters de poids moléculaire élevé est recherchée.

Il n'est pas nécessaire que le procédé soit effectué dans un solvant inerte ou dans un diluant inerte pour autant que les réactifs restent liquides. Il peut cependant être avantageux d'utiliser un solvant ou un diluant pour faciliter la manutention des réactifs ou le contact des réactifs avec le catalyseur, de façon à obtenir une vitesse de réaction plus uniforme. Normalement le solvant ou le diluant particulier utilisé n'est pas déterminant pour autant qu'il ne réagit pas avec les réactifs ou le catalyseur ou qu'il ne nuit pas par ailleurs à la réaction. Les solvants hydrocarbonés, qu'ils soient aliphatiques et aromatiques, sont particulièrement utiles dans ce but. Particulièrement utiles sont également les hydrocarbures qui forment un azéotrope avec l'eau, azéotrope dont le point d'ébullition est inférieur à celui des composants de la réaction, de sorte que toute l'eau formée pourra être éliminée par voie azéotropique du mélange réactionnel, ce qui amène la réaction à son achèvement.

La durée de réaction peut varier largement selon les variables susmentionnés; cependant, on a trouvé de manière générale que, même dans les opérations du type discontinu, on obtient des vitesses de réaction extrêmement rapides avec le présent procédé de sorte que l'on obtient une transformation pratiquement totale en quelques heures.

En raison de l'activité supérieure des catalyseurs immobilisés de la présente invention, on peut en utiliser des quantités très faibles et l'on obtient des vitesses de réaction acceptables. Cependant, comme le métal de transition est lié au support, l'utilisation de quantités importantes de catalyseurs n'est en général pas nuisible et pratiquement tout le résidu catalytique peut être éliminé de l'ester produit à l'achèvement de la réaction, en utilisant de simples opérations de filtration. La quantité de catalyseur utilisée peut être comprise entre une valeur aussi faible qu'environ 0,0005% en poids jusqu'à des quantités très élevées, car il est possible de produire des esters de façon continue en faisant passer les réactifs dans une colonne garnie du catalyseur de métal de transition sur support. Puis, généralement, les catalyseurs seront cependant présents en quantités comprises entre environ 0,001% jusqu'à environ 10% en poids par rapport aux réactifs totaux introduits. Dans des opérations types en discontinu et en semi-continu, pour la production d'esters et de polyesters par estérification directe ou échange d'esters, on utilise généralement des quantités de catalyseur de 0,01% à 1% en poids.

Les avantages du présent procédé qui utilise les catalyseurs de métaux de transition immobilisés sur un support de la présente invention peuvent être nombreux. Comme le catalyseur de métal actif est lié au support et ne se dissout pas dans le mélange réactionnel, les corps colorés formés qui contiennent du métal sont emprisonnés sur la surface du catalyseur hétérogène et peuvent être éliminés par filtration à la fin de la réaction. Pour cette raison, les esters et polyesters obtenus par ce procédé ont généralement une couleur améliorée si on les compare à des esters obtenus en utilisant des catalyseurs homogènes. Cette caractéristique peut rendre également le procédé utilisable avec des réactifs contenant des impuretés cétoniques, aldéhydiques et oléfiniques tels que ceux que l'on obtient dans des opérations industrielles, sans qu'il soit besoin d'une purification préalable coûteuse et longue.

Un autre avantage important de ce procédé est le fait que pratiquement tout le catalyseur peut être éliminé à la fin de la réaction, en utilisant de simples opérations de filtration. Il n'est pas inhabituel d'obtenir des esters et des polyesters contenant moins de 1 ppm de titane et les esters ou polyesters résultants exempts de métaux ont d'habitude en conséquence une stabilité à l'hydrolyse, à l'oxydation et à la chaleur, améliorée par rapport aux esters obtenus en utilisant les catalyseurs connus jusqu'à présent. Cette caractéristique rend également possible sur le plan industriel la production des esters utilisables dans certaines applications où il n'était pas préalablement possible ou il était irréalisable d'abaisser la teneur en métal résiduel à des valeurs acceptables. Ces applications comprennent les applications alimentaires et d'autres applications importantes dans lesquelles on utilise des esters et des polyesters, telle leur application comme plastifiants pour le chlorure de polyvinyle ou d'autres polymères utilisés pour l'emballage des aliments, la fabrication de poches à sang, etc. Il est également possible avec ce procédé d'obtenir des lubrifiants pour turbine du type ester à 3 cSt (99°C) et 1 cSt (260°C) qui satisfont et surpassent les exigences strictes des normes MIL-L-7808 G et MIL-L-27402 en ce qui concerne la teneur en métaux.

D'autres avantages encore sont possibles, comme dans la production de polyesters à terminaison hydroxyle, utiles comme intermédiaires de polymère, que l'on fait réagir avec des di-isocyanates pour obtenir des polyuréthannes souples. En présence de catalyseurs métalliques résiduels, il se produit une formation indésirable de sous-produits (par exemple biurets, urées et allophanes), qui entraîne une réticulation et nuit à la souplesse du polyuréthanne.

Les exemples suivants illustrent l'invention plus complètement. Dans ces exemples, toutes les parties et tous les pourcentages sont donnés en poids sauf indication contraire. D'autre part, sauf précision contraire, on ne séchait pas le support avant de l'utiliser, et on ne prenait aucune précaution pour exclure l'humidité de l'appareillage en préparant le catalyseur.

Exemple I:

On a préparé un catalyseur à base de titane sur support dans un réacteur en acier inoxydable chemisé qui était équipé d'un agitateur, d'un thermocouple et d'un condenseur avec un récepteur. Dans ce réacteur, on a chargé 90 parties d'huile minérale (White Oil N° 70) et 10 parties d'une argile de montmorillonite naturellement acide renfermant environ 4% d'eau adsorbée. On a commencé à chauffer et à agiter et on a commencé d'ajouter sous la surface une solution de 33,5 parties de titanate de tétra-isopropyle (Tyzor TPT fabriqué par E.I. du Pont de Nemours and Company) dans 27,5 parties d'huile minérale. On a poursuivi cette addition pendant 1 ¼ h, temps pendant lequel la température de réaction est montée à 110°C. Après que la température eut atteint 120°C, on a commencé une seconde addition d'une solution de 21 parties d'huile minérale et de 34 parties de titanate de tétra-isopropyle. Après que la température eut atteint 140°C, le distillat a commencé à couler. Avant que la température ait atteint 170°C et que la seconde addition soit terminée (durée de l'addition 1 ¼ h), la vitesse de récupération du distillat avait nettement augmenté. On a poursuivi le chauffage, et la température est montée à 200-210°C environ, et on l'a maintenue pendant encore 5 h tout en prélevant le distillat et en faisant évacuer le propène et les autres produits volatils

éventuels qui ne se condensaient pas. On a observé un certain moussage, mais ce moussage n'a gêné ni la réaction ni le recueil du distillat. Après refroidissement à 70° C environ, on a recueilli sur un filtre le catalyseur sur support, on l'a lavé plusieurs fois avec de l'isopropanol jusqu'à ce que le filtrat soit transparent, et on l'a séché à l'air. Il y a eu une augmentation de 205% du poids du support. L'analyse par absorption atomique a révélé que le produit contenait 37,8% en poids de titane. Le catalyseur sur support était une poudre grisâtre et fluide d'aspect presque fluide.

Exemple II:

On a équipé un réacteur en verre d'un agitateur, d'un thermomètre, et d'un dispositif à condenseur et à piège. Une ligne de ventilation au sommet du condenseur conduisait à un piège à glache sèche. Dans le réacteur, on a chargé 20,1 g de l'argile de montmorillonite naturellement acide de l'exemple I, 180 g d'huile minérale et 50,3 g de titanate de tétra-isopropyle. On a chauffé le mélange réactionnel, avec agitation, à 200° C environ, en 1 h, tandis qu'il se dégageait 27 ml d'isopropanol. On a également recueilli 10 g de propène dans le piège à glace sèche. Après refroidissement, on a filtré le mélange réactionnel et on l'a lavé avec de l'isopropanol jusqu'à obtenir un filtrat incolore. Après séchage à l'air, on a obtenu 44,2 g de catalyseur contenant 21,8% en poids de titane.

Exemple III:

En employant un mode opératoire similaire à celui qui est décrit dans l'exemple II, on a préparé un catalyseur au vanadium sur support en faisant réagir 10 g de l'argile de montmorillonite naturellement acide et 15 g de vanadate de tributyle dans 160 g d'huile minérale, en chauffant le mélange réactionnel avec agitation de la température ambiante à 250° C en 1¼ h. Le recueil du distillat a commencé à 200° C environ, et on a prélevé au total 6,2 ml de butanol. Du butène s'est également condensé dans le piège à glace sèche. Après refroidissement et filtration, on a lavé le produit avec de l'isopropanol jusqu'à ce que le filtrat n'ait plus qu'une coloration jaune très pâle. Le poids final du produit, après séchage à l'air, était de 14,8 g. Le catalyseur immobilisé sur un support contenait 16,1% en poids de vanadium.

Exemple IV:

Tout à fait de la même manière, on a préparé un catalyseur au zirconium immobilisé. Le support utilisé pour cette réaction était un mélange synthétique de silice et d'alumine (13% sous forme de Al_2O_3). On a chargé le support d'alumine/silice (10,8 g) dans un réacteur, avec 120 g d'huile minérale (70 SUS) et 10,1 g de zirconate de tétrabutyle. On a ensuite chauffé progressivement le mélange à 220° C environ, en 3 h environ, tout en prélevant le butanol et laissant s'échapper les gaz. Après filtration, lavage et séchage à l'air, on a obtenu 13,25 g d'un catalyseur immobilisé sur un support contenant 7,3% en poids de zirconium.

Exemple V:

Pour démontrer le caractère universel de la présente invention et la possibilité d'obtenir des catalyseurs immobilisés utiles à partir de supports très divers, on a fait réagir une série de matériaux de support hydroxylés avec du titanate de tétra-isopropyle (TPT) dans une huile minérale de 70 SUS. Le procédé de réaction était similaire à celui qui a déjà été décrit, avec de légères variations de la température de réaction et de la durée de réaction. Les détails des expériences sont donnés dans le tableau I. Ce tableau indique le support utilisé, la charge de réactifs et d'huile minérale, la température maximale de réaction, la durée de réaction, le pourcentage d'augmentation de poids du support

$$\left(\frac{\text{poids final} - \text{poids initial}}{\text{poids initial}} \times 100\right)$$

et le pourcentage en poids de titane lié au support. A partir des résultats fournis, il est évident qu'il est possible d'utiliser une large variété de matrices de support pour préparer des catalyseurs immobilisés selon l'invention. On peut également voir que ce procédé permet d'obtenir des catalyseurs contenant une très forte proportion de métal de transition.

Exemple VI:

On a chargé dans un réacteur 10,25 g de l'argile de montmorillonite naturellement acide, 68,5 g de titanate de tétra-isopropyle et 170 g d'huile minérale (50 SUS), et on a chauffé à environ 220° C en 1½ h, temps au cours duquel on a prélevé 32,5 ml d'isopropanol et 12 g de propène. Le catalyseur immobilisé résultant contenait 35% en poids de titane. On obtient des résultats similaires lorsqu'on conduit la réaction dans de l'huile de phoque minérale (huile combustible lourde utilisée comme absorbant pour éliminer les vapeurs d'essence contenues dans le gaz naturel et comme huile d'éclairage) à 100 SUS. Mais, avec cette huile plus visqueuse, on observe un moussage plus important, et la durée de la filtration est un peu plus longue.

Exemple VII:

On a procédé à une série de réactions pour démontrer la possibilité d'emploi d'alcoolates de titane différents, à savoir le titanate de tétrabutyle (VIIa), le titanate de tétraoctyle (VIIb), et un titanate de tétrabutyle partiellement condensé (VIIc) préparé par addition limitée d'une quantité d'eau calculée de façon à obtenir le produit de la condensation de 2 à 3 moles de titanate de tétrabutyle, selon le brevet des E.U.A. N° 2689858. Pour chacune des réactions, on a utilisé de l'argile de montmorillonite naturellement acide et de l'huile minérale à 70 SUS. Les détails des réactions ainsi que le pourcentage de titane obtenu pour les catalyseurs immobilisés résultants sont les suivants:

	VIIa	VIIb	VIIc
Composition de la charge (en parties de composé du titane/ parties de support/parties d'huile)	68/11/153	24/27/175	73/10,5/160
Température maximale de réaction (° C)	250	210	235
Durée de réaction (heures)	6	2¼	10
Pourcentage d'augmentation du poids du support	191	39	264
Pourcentage en poids du titane lié au support	25,7	4,9	29,6

Tableau I

Exemple	Support	Composition de la charge (TPT/ Support/huile)	Durée de la réaction (heures)	Température maximale (°C)	Pourcentage d'augmentation de poids du support	Pourcentage en poids de titane
Va	Charbon actif[1]	59/11,9/160	4	250	238	21,5
Vb	Montmorillonite de potassium[2]	68/10,1/154	7	250	20	9,7
Vc	Bentonite Southern[3]	68/10,7/162	3,75	200	225	27,7
Vd	Silice/alumine (13% en Al_2O_3)[4]	68,8/10/165	2	200	214	31,4
Ve	Montmorillonite traitée à l'acide chlorhydrique[5]	68,2/10,6/170	2,5	180	236	22,5
Vf	Argile de sous-bentonite[6]	170/25/325	1,5	220	209	41,0
Vg	Montmorillonite traitée à l'acide sulfurique[7]	81,4/10,1/178	3,75	181	299	33,7
Vh	Montmorillonite naturellement acide	81,4/10,4/160	3	195	278	33,3
Vi	Silicate de calcium[8]	50,8/10,3/140	4,75	250	170	39,6
Vj	Particules frittées de silice colloïdale	30,2/6,0/170	4,5	240	560	13,5
Vk	Terre de diatomées (hydratée)[10]	35,4/5,1/140	4	242	204	36,9
Vl	Résine de polystyrène sulfonée[11]	22,5/10/170	5,5	140	90	18,3

[1] Darco KB (Atlas Chemical Co.).
[2] Montmorillonite traitée à la potasse (excès de potasse).
[3] Argile Panther Creek (American Colloid Co.).
[4] Silice/alumine de qualité Davison 135.
[5] Tonsil FF Optimum (Sud-Chemie).
[6] Clarolite BC (Georgia Kaolin Co.).
[7] Filtrol qualité N° 1 (Filtrol Corporation).
[8] Microcell C (Johns-Manville).
[9] Cab-o-sil (M-5) (Cabot Corporation).
[10] On a mélangé à de l'eau la terre de diatomées, on l'a filtrée et on l'a séchée à l'air; le support contenait plus de 50% en poids d'eau.
[11] Amberlyst 15 sèche (Rohm and Haas) (broyée à un grain d'au moins 60).

Exemple VIII:

On a obtenu un catalyseur au zirconium immobilisé en faisant réagir 21,3 g d'argile de montmorillonite naturellement acide et 84 g de zirconate de tétrabutyle dans 140 g d'huile minérale à 70 SUS. On a mené la réaction pendant 8½ h, temps pendant lequel on a récupéré 40 ml de butanol et 13,5 g de butène. Pendant les deux dernières heures de la réaction, on a maintenu la température de réaction à 250-265°C. Le catalyseur séché final (51 g) contenait 13,5% en poids de zirconium.

Exemple IX:

Pour démontrer le caractère universel de la présente invention, on a procédé aux expériences suivantes. On a employé comme support de la terre de diatomées (Dicalite) séchée à 90°C pendant 2 j environ. On a combiné 10,5 g de ce support sec avec 60 g de titanate de tétra-isopropyle dans 160 g d'huile minérale à 70 SUS, et on a chauffé le mélange avec agitation jusqu'à une température de 250°C, en plus de 2 h. On n'a observé aucune réaction, d'après l'absence d'isopropanol et de formation de butène. En répétant cette expérience et en utilisant la charge précédente, mais en ajoutant trois gouttes d'acide sulfurique à 95% au début de la réaction, on a observé un violent dégagement d'isopropanol et de butène à 250°C, et on a réussi à produire un catalyseur immobilisé contenant 39,1% en poids de titane lié. En répétant encore l'expérience mais en ajoutant 0,5% (par rapport aux réactifs chargés) d'eau au début de la réaction, on a observé une réaction violente avec l'isopropanol et un important dégagement de propène, et on a obtenu de même un catalyseur immobilisé contenant 42,3% en poids de titane.

Exemple X:

Dans un réacteur on a chargé 10,5 g de granules de charbon actif (Witcarb 517), 23,6 g de titanate de tétra-isopropyle et 140 g d'huile minérale, et on a chauffé à 200°C en 1 h. On n'a observé aucune réaction. Dès l'addition de trois gouttes d'acide sulfurique concentré, de l'isopropanol et du propène ont commencé à se dégager rapidement. Le catalyseur final (23 g) contenait 19,6% en poids de titane.

Exemple XI:

Pour démontrer l'utilité des catalyseurs selon l'invention, on a procédé à une hydrogénation de la façon suivante. On a chargé dans un autoclave en acier inoxydable de 1 l, sous atmosphère d'azote sec, 500 ml de xylène desoxygéné, 50,5 ml (0,5 mole) de cyclohexane, 26,5 ml (0,25 mole) de toluène, 32 g d'hydrure de diisobutylaluminium à 24,8% (0,04 mole) dans de l'heptane, et 3,0 g (0,01 mole) de titane du catalyseur au titane immobilisé de l'exemple I. On a ensuite mis l'autoclave sous une pression manométrique de 35 kg/cm^2, en chauffant et en agitant à 500 t/mn. A 87°C, on a purgé le gaz pour ajuster la pression à 35 kg/cm^2, puis on a poursuivi le chauffage. On a noté l'absorption initiale de l'hydrogène à 180°C (39,6 kg/cm^2). Quand la température a atteint 200°C, on a cessé le chauffage et on a laissé le réacteur et son contenu se refroidir lentement à 180°C (26,3 kg/cm^2), puis à la température ambiante. L'analyse chromatographique gaz/liquide a révélé la transformation presque totale du cyclohexène en cyclohexane.

Exemple XII:

On a préparé un polyester à terminaisons hydroxyle, utile pour la préparation des polymères d'uréthanne, en faisant réagir 364 parties de 1,4-butanediol et 1076 parties d'acide dimère 1010 contenant 97% de diacide carboxylique en C_{36} et 3% de triacide carboxylique en C_{54}. On a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 225°C avec 0,05 partie d'une solution de H_3PO_2 à 50%, tout en éliminant l'eau. On a appliqué un vide modéré à l'appareil pour faciliter l'élimination de l'eau. Lorsque l'indice d'acide a atteint

environ 2, on a ajouté au mélange réactionnel 1 g du catalyseur de l'exemple I, et on a augmenté le vide tout en maintenant la température. On a poursuivi la polymérisation pendant encore 20 mn jusqu'à ce que le recueil du distillat soit terminé. Le polyester résultant avait une excellente transparence et une bonne couleur, il contenait moins de 3 ppm de titane, et il réagissait facilement avec les diisocyanates en donnant des polyuréthannes utiles.

Exemple XIII:

On a préparé un ester mixte utile comme lubrifiant industriel dans le travail des métaux, par exemple comme huile de laminage, et qui peut facilement être émulsifié dans l'eau en utilisant le catalyseur au titane immobilisé de l'exemple I. Dans un réacteur, on a chargé 288 g (1,0 équivalent) d'huile de palme raffinée, 60 g (0,3 équivalent) de polyoxyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen de 400, et 85,8 g (0,3 équivalent) d'acide dimère Empol 1014 contenant 95% de diacide carboxylique en C_{36}, avec 0,01% en poids (par rapport au poids total des réactifs) du catalyseur au titane immobilisé, et on a chauffé le mélange réactionnel à 220°C pendant 5 h environ tout en éliminant l'eau. Après refroidissement, on a filtré le produit de réaction en utilisant comme adjuvant de filtration 0,5% de terre de diatomées. Le produit final avait un indice d'acide inférieur à 20, il pouvait être facilement émulsifié dans l'eau du robinet froide avec agitation modérée, et l'émulsion aqueuse résultante avait également une bonne stabilité. Le triglycéride modifié avait une bonne stabilité thermique et de bonne propriétés de lubrification, et contenait moins de 1 ppm de titane.

Exemple XIV:

On a procédé à l'expérience suivante afin de disposer de données comparatives et de mieux mettre en évidence les avantages des catalyseurs selon l'invention. On a préparé, à partir d'éthylèneglycol et de titanate de tétrabutyle, un catalyseur à base d'ester d'acide orthotitanique polymère similaire aux catalyseurs hétérogènes décrits dans le brevet allemand N° 1142868. Pour préparer ce catalyseur, on a fait réagir 62 g d'éthylèneglycol pour polymère (séché avant emploi) et 83,6 g de titanate de tétrabutyle, par chauffage à 130-150°C environ. En peu de temps, il s'est formé une suspension blanche et on a recueilli 30 ml de butanol. Après refroidissement, on a filtré le mélange réactionnel et on a lavé le catalyseur avec du xylène chaud et on l'a séché dans une étuve à vide à 110°C. Le catalyseur polymère hétérogène contenait 35,5% en poids de titane.

Pour évaluer le catalyseur, on a préparé un ester mixte obtenu par estérification d'acide azélaïque, d'anhydride phtalique et d'un mélange de monoacide et de diacide carboxyliques aliphatiques saturés (75:25) avec un excès de propylèneglycol (0,625:0,222:0,150:1,25 en équivalents des réactifs respectifs), en chauffant les réactifs jusqu'à 230°C pendant 9 h environ en l'absence de catalyseur, tout en éliminant l'eau. L'ester mixte résultant avait un indice d'acide de 5,4 et une viscosité cinématique de 430 cSt à 38°C. La couleur, en pourcentage de transmission (%T) déterminée à 440 et 550 mμ par analyse spectrophotométrique, était 35/82.

A 1000 g de cet ester mixte on a ajouté 0,031% en poids du catalyseur hétérogène préparé ci-dessus (110 ppm de titane). On a ensuite chauffé le mélange réactionnel à 225°C sous un vide poussé (1 à 2 mm de mercure) pendant 2 h, tout en enlevant le glycol du mélange réactionnel. Au bout de 2 h, l'indice d'acide était descendu à 0,4 avec une augmentation correspondante de viscosité. La couleur du produit a foncé, si bien que le pourcentage de transmission était égal à 4/48, ce qui n'est pas du tout satisfaisant. Outre la couleur médiocre, le polyester produit (après filtration pour éliminer le catalyseur hétérogène) contenait 86 ppm de titane.

On a répété l'opération précédente en utilisant 1000 g de l'ester mixte et en chauffant pendant 2 h à 225°C et sous 1 à 2 mm de mercure. Toutefois, on a utilisé dans cette réaction 0,057% en poids d'un catalyseur au titane immobilisé (186 ppm de titane) similaire à celui de l'exemple Vg. Le polyester résultant avait une viscosité plus grande, un indice d'acide de 0,5 et une couleur nettement améliorée (%T = 19/75). Alors même qu'une teneur beaucoup plus élevée de titane était présente dans le mélange réactionnel, le polyester finalement produit ne contenait que 2,4 ppm de titane après filtration pour éliminer le catalyseur immobilisé.

Exemple XV:

Pour mieux démontrer la supériorité des catalyseurs immobilisés selon la présente invention, on a préparé les catalyseurs suivants en utilisant du titanate de tétra-isopropyle, la montmorillonite naturellement acide comme support, et de l'huile minérale à 70 SUS, conformément au mode opératoire habituel. Les détails des réactions et les analyses des produits sont les suivants:

	XVa	XVb	XVc
Composition de la charge en parties (composé de titane/support/huile)	20,3/40,4/150	45,6/30,5/160	67,5/10/138,5
TPT/support	0,50	1,5	6,75
Température maximale de réaction (°C)	185	200	210
Durée de réaction (heures)	1	1	1
Pourcentage d'augmentation de poids du support	32	57	205
Pourcentage en poids du titane lié au support	7,9	20,3	37,8

En vue de la comparaison avec le catalyseur au titane préparé ci-dessus, on a préparé un catalyseur hétérogène (désigné par XVd) à partir de titanate de tétra-isopropyle et de la même argile de montmorillonite naturellement acide, conformément aux enseignements du brevet des E.U.A. N° 3817931. On a mené la réaction dans des conditions anhydres. On a chargé dans un réacteur l'argile (9,69 g) calcinée sous azote pendant 2 h à 350°C pour éliminer l'eau, avec 70,18 g de titanate de tétra-isopropyle et 160 g de toluène anhydre. On a chauffé le mélange réactionnel avec agitation à 25°C environ pendant 19 h environ, puis on l'a filtré. On a obtenu 10,2 g de catalyseur, après lavage et séchage à l'air. Ce catalyseur ne contenait que 2,9% en poids de titane lié, alors même que le rapport TPT/support est identique à celui utilisé pour la préparation du catalyseur immobilisé désigné par XVc.

Afin d'évaluer les catalyseurs ci-dessus, on a préparé un ester mixte. On a obtenu cet ester mixte en faisant réagir de l'acide adipique, du 1,3-butylèneglycol et du 2-éthylhexanol (rapport des équivalents = 1,0:1,125:0,125) à une température de 225°C, tout en éliminant l'eau. Pour faciliter l'élimination de l'eau, on a appliqué un vide au cours des derniers stades de la réaction. Lorsque l'indice d'acide a atteint 25 environ, on a mis fin à la

réaction. L'ester résultant avait un indice d'acide de 25,4, une viscosité de 197 cSt à 38°C, et un pourcentage de transmission de 98/100. On a utilisé 1000 g de ce produit dans chacune des évaluations ultérieures de catalyseur, que l'on a conduites de la façon suivante:

On a chauffé à 225°C sous atmosphère d'azote 1000 g de l'ester produit, auxquels on avait ajouté 0,01% en poids de catalyseur. On a ensuite appliqué à l'appareil un vide de 123 mm de mercure, tout en maintenant la température à 225°C. Après avoir récupéré 9,5 mm d'eau, on a abaissé le vide à 0,8 mm de mercure et on a poursuivi la réaction pendant exactement 30 mn. On a alors fait cesser le chauffage et on a cassé le vide avec de l'azote. On a ajouté 1,5% en poids de terre de diatomées comme adjuvant de filtration, après que le mélange réactionnel se fut refroidi à 195°C, et on a filtré le mélange. On a alors mesuré l'indice d'acide, la viscosité cinématique et la couleur de chaque polyester produit. Les résultats sont les suivants:

Polyester préparé à l'aide du catalyseur	XVa	XVb	XVc	XVd
Indice d'acide	1,1	0,8	0,6	1,4
Viscosité à 38°C (cSt)	994	1440	1740	876
Couleur (% T à 440/550 mμ)	95/97	93/97	92/96	93/98

Il est évident, d'après les viscosités cinématiques plus grandes obtenues avec les produits XVa, XVb et XVc, que la présente invention permet d'obtenir des catalyseurs plus efficaces et plus actifs.

On a analysé le catalyseur par spectroscopie électronique Auger en pressant le catalyseur en poudre sur un treillis en acier inoxydable monté de façon à faire un angle de 30° environ avec le faisceau d'électrons. On a utilisé des spectres dérivés des spectres normalisés Auger en utilisant une énergie de faisceau supérieure à 6500 eV, et une intensité de faisceau de 1 à 4 mA pour analyser l'électron Auger $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ pour le titane (387 eV) et l'électron Auger KL_2L_2 pour le silicium (1619 eV). On a balayé au moins dix fois chaque pic correspondant au titane et au silicium, on a déterminé la valeur moyenne de la distance de pic à pic et on a calculé le rapport entre les hauteurs de pic. Le rapport entre les hauteurs de pic du titane et du silicium obtenu pour le catalyseur XVd était égal à 0,13, tandis que ce rapport était égal à 1,3 et 10,5 pour les catalyseurs XVa et XVb respectivement. Avec le catalyseur XVc, le silicium qui pouvait éventuellement être présent à la surface, c'est-à-dire dans les quelques premières couches monomoléculaires du support, était en deçà des limites de détection de l'instrument. Les résultats obtenus ne sont certes pas quantitatifs, mais ils prouvent néanmoins de manière qualitative qu'une plus grande quantité de titane est disponible à la surface des catalyseurs immobilisés selon l'invention. Ces résultats indiquent également qu'il est possible de revêtir de façon pratiquement complète un support d'argile acide en suivant le procédé selon l'invention.

Pour démontrer la plus grande stabilité à l'hydrolyse des catalyseurs immobilisés selon l'invention, on a traité à l'isopropanol aqueux les catalyseurs XVc et XVd. On a combiné 54 g de chaque catalyseur avec 76 g d'alcool isopropylique à 91% et 135 g d'eau, et on a chauffé le mélange à reflux à 84°C pendant 2 h. On a ensuite filtré le mélange et on a lavé le catalyseur avec de l'isopropanol, les catalyseurs résultants étant identifiés respectivement XVch et XVdh. Après le traitement ci-dessus, le catalyseur XVch contenait 38,2% en poids de titane lié et le catalyseur XVdh contenait 2,8% en poids de titane lié. On a évalué l'activité de ces deux catalyseurs (0,01% en poids) avec l'ester mixte préparé ci-dessus conformément au mode opératoire déjà décrit. On a obtenu les résultats suivants:

Polyester préparé à l'aide du catalyseur	XVch	XVdh
Indice d'acide	0,8	1,3
Viscosité à 100°C (cSt)	1540	822

Il est facile de voir que le catalyseur XVch conserve la plus grande partie de son activité après ce traitement à l'eau, et que le catalyseur XVdh avait approximativement la même activité que le support d'argile naturellement acide non traité qui, lors de son évaluation (en utilisant le même mode opératoire), a donné un polyester ayant un indice d'acide égal à 1,7 et une viscosité de 802 cSt à 38°C.

Exemple XVI:

Dans un autoclave de 1 l, on a chargé 20 g de l'argile de montmorillonite naturellement acide de l'exemple I, 361 g d'huile minérale à 70 SUS, et 137 g de titanate de tétra-isopropyle. On a agité le mélange réactionnel à 400 t/mn et on a commencé à chauffer. On a maintenu la température à 200°C pendant 4½ h, temps pendant lequel la pression est montée à 9,8 kg/cm^2 et s'est finalement stabilisée à 31,5 kg/cm^2. On a refroidi à la température ambiante (2,1 kg/cm^2) le réacteur et son contenu, et on l'a laissé se décharger lentement dans deux pièges à glace sèche contigus. On a récupéré 18,25 g de propène. Le catalyseur, après lavage et séchage, pesait 54,9 g et contenait 40,7% en poids de titane.

Exemple XVII:

On a également utilisé le catalyseur au titane immobilisé sur un support de l'exemple I comme promoteur de la réaction d'échange (alcoolyse) entre les esters éthyliques des diacides carboxyliques à chaîne courte et un alcool oxo. En vue de cette réaction, on a chargé dans un réacteur d'estérification 2585 g d'alcool tridécylique et 915 g d'esters diméthyliques de diacides carboxyliques mixtes (surtout glutarique et succinique), en compagnie de 3,5 g de charbon actif, 0,70 g de H_3PO_2 à 50% et 0,35 g du catalyseur au titane sur support et immobilisé. On a agité en chauffant le mélange réactionnel. Le recueil du méthanol a commencé à 180°C environ et, à 225°C, quand la vitesse de recueil était presque négligeable, on a appliqué un vide à l'appareil. On a alors fait distiller l'excès d'alcool tridécylique du mélange réactionnel en portant le vide à 3 torrs. L'ester final produit avait, après filtration, un indice d'acide de 0,1, un indice d'hydroxyle de 1,2, et contenait 94% du diester de l'alcool tridécylique. Cet ester ne contenait que 0,6 ppm de titane résiduel, et avait une couleur excellente (96/98), déterminée par le pourcentage de transmission (%T) à 440 et 550 mμ, par analyse spectrophotométrique.

Exemple XVIII:

On a fait réagir du triéthylèneglycol (413 g; 5,5 équivalents) et de l'acide heptanoïque (787 g; 6,05 équivalents) en chauffant le mélange jusqu'à 225°C en présence de 0,12 g du catalyseur de l'exemple I, tout en éliminant l'eau formée comme sous-produit. On a réduit la pression dans les derniers temps de la réaction pour faciliter l'élimination de l'eau. Après que la quasi-totalité de l'eau eut été éliminée (6 h), on a refroidi le mélange réactionnel à 100°C et on a appliqué un vide poussé (2 à 5 torrs) tout en chauffant de nouveau à 200°C en 50 mn. Le diester avait un indice d'acide de 0,1 un indice d'hydroxyle de 11,8, une viscosité de 82 cSt à 38°C, et contenait moins de 0,5 ppm de titane résiduel, avec une couleur (%T) de 100/100.

On a procédé à des estérifications similaires en utilisant le catalyseur de l'exemple I. Quand on a fait réagir du 2-éthylhexanol et de l'anhydride phtalique, le diester produit contenait moins de 1 ppm de titane et avait une couleur excellente. Le produit de l'estérification du 1,3-butylèneglycol et de l'acide pélargonique contenait également moins de 1 ppm de titane.

Exemple XIX:

On a préparé un polyester en chauffant à 225°C 595 g d'acide adipique, 449 g de propylèneglycol, 39 g d'acide pélargonique et 217 g d'un mélange (75:25) d'acides monocarboxylique et dicarboxylique, avec 0,13 g de H_3PO_2, tout en éliminant l'eau. Après que l'indice d'acide eut diminué à environ 20, on a ajouté au mélange réactionnel 0,13 g du catalyseur de l'exemple I. On a appliqué un léger vide pour faciliter l'élimination de l'eau qui était nécessaire pour compléter l'estérification. Après que la quantité théorique d'eau eut été recueillie, on a appliqué un vide poussé (3 torrs) pour provoquer l'interestérification et la transestérification par élimination des produits volatils. Après filtration, le polyester finalement produit avait une viscosité de 1017 cSt à 38°C, et contenait 0,7 ppm de titane résiduel.

Exemple XX:

On a chargé et fait réagir conformément au mode opératoire de l'exemple V 802 g d'acide adipique, 813 g d'anhydride phtalique, 695 g de propylèneglycol et 1190 g de 2-éthylhexanol. Le polyester filtré final obtenu comme produit (teneur en titane résiduel 0,7 ppm) avec un indice d'acide de 0,3 et une viscosité cinématique de 531 cSt à 38°C.

Exemple XXI:

Pour démontrer la possibilité de recyclage en vue d'une nouvelle utilisation des catalyseurs immobilisés sur un support selon la présente invention, on a préparé un catalyseur immobilisé en utilisant des sphères préformées (4 à 5 mm) d'une argile de montmorillonite acide. On a combiné 10,7 g des sphères d'argile et 11,1 g de titanate de tétra-isopropyle dans 200 g d'huile minérale, et on a chauffé le mélange à 200°C en 3 h tout en recueillant l'isopropanol et le propène formé comme sous-produits. Le support séché pesait 15,3 g et contenait environ 10% en poids de titane.

On a combiné le catalyseur ci-dessus (10 g) et 1000 g du demi-produit de base de l'exemple XIV, et on a chauffé le mélange à 225°C sous une forte pression pendant 2 h exactement de façon à provoquer la polyestérification. On a refroidi le produit à 190°C, on a filtré, et on a récupéré les sphères de catalyseur, que l'on a réutilisées avec encore 1000 g du demi-produit de base, dans des conditions de réaction identiques. Les résultats obtenus pour les polyesters produits dans les deux expériences étaient les suivants:

	Polyester de la	
	1re expérience	2e expérience
Indice d'acide	0,4	0,2
Indice d'hydroxyle	16,8	16,9
Viscosité cinématique à 38°C (cSt)	1351	1407

Exemple XXII:

Pour mieux montrer le caractère universel du présent procédé on a préparé de la manière habituelle une série de catalyseurs immobilisés sur un support dont on a fait varier le rapport titanate de tétra-isopropyle sur support. L'hydrocarbure utilisé était une huile minérale et le support était de l'argile de montmorillonite. Les catalyseurs étaient les suivants:

Catalyseur	TPT/argile	% de titane lié
XXIIa	0,25	5,2
XXIIb	0,50	7,9
XXIIc	1,0	13,4
XXIId	1,5	20,3

On a utilisé ces catalyseurs pour provoquer la transestérification du demi-produit de base de l'exemple XIV, en suivant le même mode opératoire. Les polyesters résultants avaient une viscosité respective, à 38°C, de 1030, 994, 1330 et 1440 cSt.

Exemple XXIII:

On a fait réagir 90 parties de boulettes d'alumine/silice (3,2 mm) avec 45 parties de titanate de tétra-isopropyle dans de l'huile blanche (70 SUS) à 200°C pendant 1½ h. Les boulettes de catalyseur lavées et séchées (50 parties) formaient un lit de catalyseur fixe dans un réacteur destiné à fonctionner en continu. Dans ce réacteur maintenu à 225°C et sous 1,0 mm de mercure, on a ajouté en continu un ester mixte obtenu en faisant réagir de l'acide adipique, du 1,3-butylèneglycol et du 2-éthylhexanol, comme décrit dans l'exemple XIV, mais ramené à un indice d'acide de 2,2 (viscosité de 270 cSt à 38°C), à une cadence variant entre 2 et 5 ml/mn, tout en prélevant le polyester à une cadence comparable. Au bout de 2 h, la viscosité à 38°C du produit prélevé atteignait 1300 cSt. On a alors poursuivi la réaction pendant encore 1 h et la viscosité du polyester produit et recueilli n'est jamais descendue au-dessous de 1300 cSt. On a obtenu environ 250 g/h de polyester.

Exemple XXIV:

On a préparé un catalyseur au vanadium immobilisé sur un support en faisant réagir 10 g d'une argile de montmorillonite naturellement acide et 15 g de vanadate de tributyle dans 160 g d'huile minérale, en chauffant le mélange réactionnel avec agitation, de la température ambiante à 250°C en 1¼ h. Le distillat a commencé à couler à 200°C environ et on a prélevé au total 6,2 ml de butanol. On a également recueilli du butène dans le piège à glace sèche. Après refroidissement et filtration, on a lavé le produit avec de l'isopropanol jusqu'à ce que le filtrat n'ait plus qu'une coloration jaune très pâle. Le poids final du produit après séchage à l'air était de 14,8 g. Le catalyseur contenait 16,1% en poids de vanadium. Tout à fait de la même manière, on a préparé un catalyseur au zirconium immobilisé. Le support utilisé pour cette réaction était un mélange synthétique de silice et d'alumine (13% en Al_2O_3). On a chargé le support d'alumine et de silice (10,8 g) dans un réacteur, en compagnie de 120 g d'huile minérale à 70 SUS et de 10,1 g de zirconate de tétrabutyle. On a alors chauffé progressivement le mélange à 220°C environ, en 3 h environ, tout en prélevant le butanol et en laissant s'échapper les gaz. Après filtration, lavage et séchage à l'air, on a obtenu 13,25 g d'un catalyseur sur support (7,3% en poids de zirconium). Ces produits se sont montrés être des catalyseurs d'estérification efficaces.

Exemple XXV:

On a préparé de l'oléate de méthyle de la façon suivante. Dans un réacteur, on a chargé 500 g d'acide oléique, 58 g de méthanol et 5% en poids (par rapport à l'acide oléique) du catalyseur de l'exemple I. On a commencé à chauffer à 140°C et un mélange d'eau et de méthanol a commencé à distiller à 80°C environ. On a commencé à ajouter du méthanol sous la surface du mélange (29 g/h), tout en chauffant à 170°C. On a mis fin à la réaction lorsque l'indice d'acide du mélange réactionnel a atteint environ 1. L'oléate de méthyle, après filtration avec une terre de diatomées servant d'adjuvant de filtration, avait un indice d'acide de 0,9 et contenait moins de 1 ppm de titane.

Exemple XXVI:

On a préparé des polyesters en utilisant 1000 g du demi-produit à base d'ester de l'exemple XIV (%T=98/100) avec: a) 0,58 g du catalyseur de l'exemple I, et b) 1,30 g de titanate de tétra-isopropyle. Les mélanges réactionnels contenaient tous deux 219 ppm de titane. On a appliqué un vide de 160 mm de mercure à chaque appareil, tout en chauffant à 225°C jusqu'à récupération de 9,5 ml d'eau, et on a alors réduit la pression à 19,6 mm de mercure et on a poursuivi les réactions pendant 2 h, avant d'y mettre fin. On a récupéré dans les deux réactions à peu près la même quantité de distillat. Après filtration avec 1,5% en poids de terre de diatomées comme adjuvant de filtration, le polyester (indice d'acide = 0,5) obtenu en utilisant le catalyseur immobilisé avait une couleur de 95/100, tandis que le polyester (indice d'acide = 0,4) obtenu en utilisant comme catalyseur le titanate de tétra-isopropyle homogène avait une couleur de 60/95. Il est évident que l'on obtient une nette amélioration de couleur avec le procédé selon l'invention en utilisant les catalyseurs à base de métal de transition immobilisé. D'autre part, avec le polyester préparé par le procédé b), la concentration du titane résiduel était environ dix fois plus grande qu'avec le polyester préparé par le procédé a).