

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 septembre 2012 (13.09.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/120017 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 43/11 (2006.01) C07C 45/41 (2006.01)
C07C 43/13 (2006.01) C07C 41/28 (2006.01)
C07C 43/178 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2012/053842

(22) Date de dépôt international :

7 mars 2012 (07.03.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1151820 7 mars 2011 (07.03.2011) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). **FIDOP (Fonds de Développement des Filières des Oléagineux et des Protéagineux)** [FR/FR]; 12 avenue George V, F-75008 Paris (FR). **RHODIA OPE-**

RATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). **UCBL Université Claude Bernard de Lyon 1** [FR/FR]; 43 bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

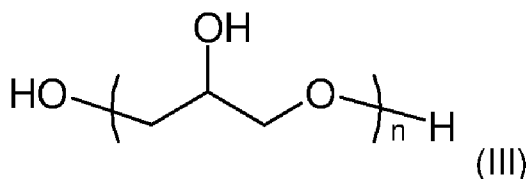
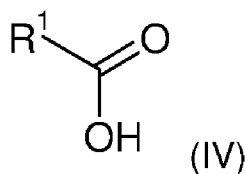
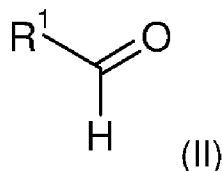
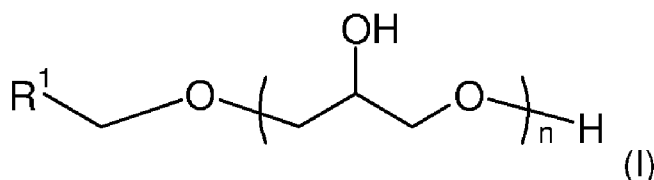
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MIGNANI, Gérard** [FR/FR]; 2 avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). **JACQUOT, Roland** [FR/FR]; 15 rue des Pins, F-69340 Francheville (FR). **MARION, Philippe** [FR/FR]; 140 route du Buye, F-69390 Vernaison (FR). **RAOUL, Yann** [FR/FR]; 34 rue de Launay, F-02650 Crézancy (FR). **LEMAIRE, Marc** [FR/FR]; 32 rue Michel Dupeuble, F-69100 Villeurbanne (FR). **DAYOUB, Wisam** [FR/FR]; 128 boulevard du 11 Novembre 1918, Résidence la Doua, Appartement 610, F-69100 Villeurbanne (FR). **DA SILVA, Eric** [FR/FR]; 149 avenue Paul Santy, Résidence La plaine fleurie, F-69008 Lyon (FR).

(74) Mandataires : **COLOMBET, Alain** et al.; Cabinet La-voix, 62 rue de Bonnel, F-69003 Lyon (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PREPARATION OF (POLY)GLYCEROL ETHERS

(54) Titre : PRÉPARATION D'ÉTHERS DE (POLY)GLYCÉROL



(57) Abstract : The present invention relates to a method for preparing a compound of formula (I), including the following steps: (a) preparing a compound of formula (II) by the vapor-phase reduction of a compound of formula (IV) in the presence of hydrogen and a catalyst including ruthenium and tin; (b) reacting, in a liquid medium and in the presence of a catalyst, hydrogen and optionally an acid with the compound of formula (II) and a compound of formula (III).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un composé de formule (I) comprenant les étapes suivantes : (a) préparation d'un composé de formule (II) par réduction, en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, d'un composé de formule (IV) (b) réaction, en milieu liquide, en présence d'un catalyseur, d'hydrogène et éventuellement d'un acide, entre le composé de formule (II) et un composé de formule (III).



(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Préparation d'éthers de (poly)glycérol

La présente invention concerne la préparation d'éthers de (poly)glycérol en deux étapes consécutives à partir d'acide carboxylique et de (poly)glycérol.

5

Dans le cadre de la présente invention le terme (poly)glycérol regroupe le glycérol et les polyglycérols.

10

Le glycérol et les polyglycérols sont des produits et sous-produits industriels largement répandus, notamment dans le domaine de la transformation des huiles végétales par exemple pour la production d'agro-carburant. Il est donc important de fournir des moyens de valorisation de ces (poly)glycérols.

15

Les éthers du glycérol sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la cosmétique, les produits détergents, les formulations de lavage et dans le domaine pharmaceutique. Cependant, peu de procédés de synthèse permettent d'aboutir à ces éthers de façon simple et à moindre coût. Un avantage certain serait de fournir un procédé de préparation d'éthers de (poly)glycérol à partir de produits naturels.

20

On connaît de Shi et al (Tetrahedron Letters, 50, 2009, 6891-6893) un procédé de préparation d'éthers de (di)glycérol par réaction entre un aldéhyde et un (di)glycérol. L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite un aldéhyde relativement coûteux et ne pouvant pas être obtenu facilement à partir de produit naturel ou d'origine naturelle.

Il y a donc un intérêt grandissant, du fait de la quantité de (poly)glycérol produite, à fournir un procédé de préparation d'éthers de (poly)glycérol à partir de matériau d'origine naturelle, qui soit peu coûteux et rapide à mettre en œuvre.

25

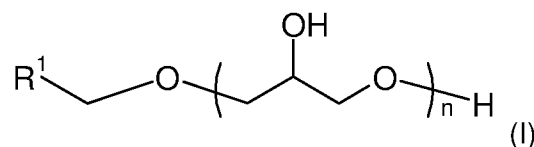
La présente invention permet de suppléer aux inconvénients des méthodes de l'état de la technique en fournissant un procédé de préparation d'éthers de (poly)glycérol en deux étapes à partir d'acide carboxylique et de (poly)glycérol.

Un objectif de l'invention est également de fournir un procédé de préparation d'éther de (poly)glycérol à partir de (poly)glycérol et d'acide gras à longue chaîne, notamment issus d'huile végétale.

30

D'autres objectifs apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

La présente invention concerne un procédé (P) de préparation d'un composé de formule (I)



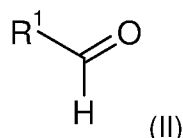
dans laquelle :

R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 1 à 36 atomes de carbone; et

n représente un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 6, notamment entre 1 et 5, par exemple 1, 2 ou 3 ; ou entre 2 et 6, notamment entre 2 et 5 ; ou entre 3 et 6, notamment entre 3 et 5 ;

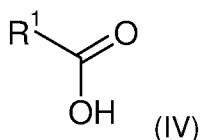
comprenant les étapes suivantes :

(a) préparation d'un composé de formule (II)



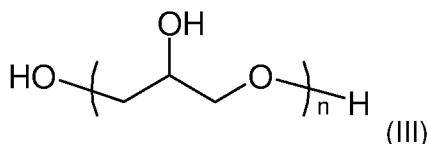
dans laquelle R¹ est tel que défini pour la formule (I),

par réduction, en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, d'un composé de formule (IV)



dans laquelle R¹ est tel que défini pour la formule (I) ;

(b) réaction, en milieu liquide, en présence d'un catalyseur, d'hydrogène et éventuellement d'un acide, entre le composé de formule (II) et un composé de formule (III), pour former un composé de formule (I)



dans laquelle n est tel que défini pour la formule (I).

Selon un mode de réalisation R¹ est de préférence un radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation R¹ est de préférence un radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation particulier, R¹ est un radical alkyle saturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation particulier, R¹ est un radical alkyle saturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; comprenant au moins une insaturation non conjuguée avec le groupe C=O.

n est de préférence un nombre entier compris entre 1 et 10. Dans un mode de réalisation particulier n est de préférence un nombre entier compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 6, par exemple 2, 3, 4 ou 5. Dans un autre mode de réalisation, n est de préférence un nombre entier compris entre 3 et 10, de préférence entre 3 et 6, par exemple 3, 4 ou 5.

Dans le cadre de la présente invention on entend par insaturation non conjuguée avec le groupe C=O une insaturation qui est séparée du groupe C=O par au moins deux liaisons carbone-carbone simples.

Il doit être entendu dans le cadre de la présente invention que les modes préférés et particuliers peuvent être combinés entre eux et ces combinaisons font parties intégrantes de la présente invention.

Dans le cadre de la présente invention l'expression « compris entre x et y » doit être comprise comme incluant les valeurs x et y. Dans le cadre de l'invention, cette expression signifie également « de x à y ».

Les composés de formule (IV) pour laquelle R¹ comprend de 11 à 36 atomes de carbone ou 12 à 36 atomes de carbone, peuvent notamment être issus d'huile végétale, ils sont par exemple choisis parmi l'acide oléique, l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide érucique, l'acide ricinoléique, etc.

On entend par catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, un catalyseur comprenant comme éléments actifs au moins du ruthénium et de l'étain.

Le catalyseur de l'étape (a) peut être supporté ou non supporté. Lorsque le catalyseur est supporté le support est notamment choisi parmi les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium ; les charbons éventuellement activés par un traitement à l'acide nitrique ou le noir d'acétylène. Il est généralement préférable de choisir un support n'ayant pas une surface spécifique trop élevée pour limiter les risques d'interaction directe du support avec les réactifs de la réaction. Les supports pouvant convenir sont notamment ceux présentant une surface spécifique comprise entre 5 et 100 m²/g, de préférence entre 5 et 50 m²/g, par exemple entre 5 et 20 m²/g. Dans le cas d'un catalyseur supporté, la teneur en ruthénium est adaptée par l'homme du métier en fonction du support (notamment selon sa nature, sa surface spécifique) et de la vitesse de réaction recherchée. Le support peut être sous une forme quelconque de préférence compatible avec le fait de pouvoir être utilisé en lit fixe, par exemple bille, granulé, extrudé.

La teneur en ruthénium dans le catalyseur de l'étape (a) peut être comprise entre 0,1 et 50% en poids du catalyseur, de préférence entre 0,1 et 20% en poids, plus préférentiellement entre 0,5 et 3% en poids.

La teneur en étain dans le catalyseur de l'étape (a) peut être comprise entre 0,1 et 10% en poids du catalyseur, de préférence entre 0,5 et 5% en poids du catalyseur.

De façon avantageuse, le catalyseur de l'étape (a) est un catalyseur supporté pour lequel la surface spécifique du support est comprise entre 5 et 100 m²/g et la teneur en ruthénium est comprise entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids du catalyseur.

Le rapport molaire Sn/Ru dans le catalyseur de l'étape (a) peut être au moins égal à 2, de préférence il est compris entre 2 et 10, plus préférentiellement entre 2 et 6.

Le catalyseur de l'étape (a) comprenant du ruthénium et de l'étain peut être préparé de différentes manières. Il peut notamment être préparé par imprégnation selon le procédé décrit par Desphande et al (J. Cat., 1990, 121, 165-173). Ce catalyseur peut également être préparé selon le procédé décrit dans EP-A-0539274. De façon particulièrement préférée, le catalyseur de l'étape (a) peut être préparé par réduction d'un complexe de ruthénium ayant une électrovalence -4 et un nombre de coordination de 6, les coordinats étant choisis parmi un atome d'halogène ou un anion d'un halogénure d'étain. Un tel procédé est notamment décrit dans WO97/17135.

De façon préférée, le catalyseur de l'étape (a) comprenant du ruthénium et de l'étain est de type de ceux décrits dans WO97/17135.

De façon avantageuse le catalyseur peut être obtenu par le procédé faisant l'objet de la demande de brevet WO97/17135 et est de préférence supporté.

Ainsi, le catalyseur de l'étape (a) peut être obtenu par réduction d'un complexe du ruthénium ayant une électrovalence - 4 et un nombre de coordination de 6, les coordinats étant soit un atome d'halogène, soit un anion d'un halogénure d'étain. De manière préférée, on effectue la réduction d'un complexe répondant plus particulièrement à la formule (A) suivante $[\text{Ru}(\text{SnX}_3)_{6-m}\text{X}_m]^{4-} 4\text{H}^+$ (A), dans laquelle X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore ou de brome et m représente 0, 1 ou 2, de préférence 1. De préférence le composé de formule (A) est $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$; $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5\text{Cl}]^{4-}$ ou $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_4\text{Cl}_2]^{4-}$. Le composé de formule (A) est notamment obtenu par réaction d'un halogénure de ruthénium et d'un halogénure d'étain, en présence d'un acide. L'halogénure de ruthénium peut être un halogénure de ruthénium III qui peut être sous forme anhydre ou hydratée, de préférence, un chlorure de ruthénium III, par exemple la forme commerciale du chlorure de ruthénium, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comprenant environ de 42 à 43 % en poids de ruthénium. Il est également possible de partir d'un sel de ruthénium IV. L'halogénure d'étain est notamment un halogénure d'étain dans lequel l'étain présente un degré d'oxydation inférieur à celui du ruthénium. On met en œuvre de préférence un halogénure d'étain II, par exemple un chlorure d'étain II, notamment le sel d'étain commercial de formule $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. On peut également mettre en œuvre le sel sous forme anhydre ou hydratée. Le plus souvent, les halogénures desdits métaux sont mis en œuvre sous forme de solution aqueuse. La concentration de ces solutions est telle que l'on obtienne une solution homogène susceptible d'être imprégnée sur un support. Le rapport entre le nombre de moles d'halogénure de ruthénium et le nombre de moles d'halogénure d'étain varie entre 0,10 et 0,5, de préférence entre 0,15 et 0,35. Il est à noter que la limite inférieure ne présente pas de caractère limitante car il n'y a pas d'inconvénient à mettre en œuvre un excès d'halogénure d'étain.

La préparation du composé de formule (A) par réaction des halogénures de ruthénium et d'étain, s'effectue en présence d'un acide dont la fonction est de solubiliser l'halogénure d'étain et de maintenir soluble le composé de formule (A) formé. On peut notamment faire appel à tout acide fort, de préférence minéral, mais l'on préfère utiliser l'hydracide dont l'halogénure est identique à l'halogénure intervenant dans les sels de ruthénium et d'étain.

Ainsi, l'acide chlorhydrique est généralement l'acide préféré. La quantité d'acide mise en œuvre est de préférence d'au moins 1 mole d'acide par mole d'halogénure de ruthénium, et plus particulièrement entre 1 et 5 moles d'acide par mole d'halogénure de ruthénium. La

borne supérieure n'est pas critique et peut être dépassée sans inconvénient. La quantité préférée d'acide se situe aux environs de 3 moles d'acide par mole d'halogénure de ruthénium.

D'un point de vue pratique, la préparation du composé de formule (A) se fait par mélange, dans un ordre quelconque, de l'halogénure de ruthénium (de préférence, le chlorure de ruthénium III), de l'halogénure d'étain (de préférence, le chlorure d'étain II) et de l'acide fort (de préférence l'acide chlorhydrique). Le mélange réactionnel est porté à une température allant de 20 à 100°C, de préférence de 70 à 90°C. La durée de cette opération de chauffage peut varier largement et l'on précise, à titre illustratif, qu'une durée allant de 1 à 3 heures convient tout à fait bien. Ensuite, si nécessaire, on ramène la température à la température ambiante, c'est-à-dire à une température le plus souvent comprise entre 15°C et 25°C.

Il est possible alors d'envisager deux variantes de procédé selon que l'on souhaite obtenir le catalyseur de l'étape (a) sous forme massique ou supportée.

Dans le premier cas, on effectue l'hydrolyse du composé de formule (A) obtenu par ajout d'eau. La quantité d'eau mise en œuvre n'est pas critique : elle représente généralement de 1 à 100 fois le poids du complexe. Suite à cette hydrolyse, le composé de formule (A) précipite, il peut être séparé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence par filtration. Cette séparation est généralement conduite à la température ambiante. Le précipité obtenu peut éventuellement être séché puis réduit selon les conditions définies ci-après.

Une autre variante consiste, lorsque le support se présente sous forme de poudre telles que par exemple, l'alumine ou la silice, de l'ajouter à la solution du composé de formule (A) obtenu, à conduire ensuite l'hydrolyse telle que précédemment décrite puis à séparer le solide obtenu, de préférence par filtration et à le malaxer et l'extruder. On obtient ainsi un catalyseur mis en forme.

Selon une autre variante préférée de préparation du catalyseur de l'étape (a), la solution de composé de formule (A) obtenue précédemment est utilisée pour imprégner un support.

La solution aqueuse d'imprégnation comprend le composé de formule (A) à raison de 1 à 20 % en poids de ruthénium. De manière pratique, on peut réaliser l'imprégnation en pulvérisant sur le support mis en mouvement, par exemple par rotation d'un drageoir, la solution comprenant le composé de formule (A). On peut également partir d'un support résultant d'une agglomération de ses particules selon les techniques bien connues, par exemple d'extrusion ou de pastillage par pression, puis imprégner le support en le plongeant dans la

solution dudit composé de formule (A). Selon une variante préférée de la préparation du composé de formule (A), l'imprégnation est réalisée "à sec" c'est-à-dire le volume total de la solution de composé de formule (A) utilisé est approximativement égal au volume poreux présenté par le support. Pour la détermination du volume poreux, on peut la faire selon toute
5 technique connue, notamment selon la méthode au porosimètre à mercure (norme ASTM D 4284-83) ou bien mesurer sur un échantillon, la quantité d'eau qu'il absorbe.

Dans une étape suivante, le support imprégné ou bien le précipité séparé obtenu selon la première variante est alors soumis à une opération de réduction. Une variante préférée
10 comprend une étape préalable de séchage. Le séchage est effectué le plus souvent à l'air, à une température qui peut aller de la température ambiante, par exemple 20°C, jusqu'à 100°C. Le séchage est poursuivi jusqu'à obtention d'un poids constant, généralement, sa durée varie de 1 à 24 heures, selon la température choisie. Lors d'une étape suivante, on effectue la réduction du composé de formule (A) en mettant le catalyseur sous forme
15 massique ou supportée en contact avec l'agent réducteur. Il est possible d'envisager un réducteur chimique mais cela ne présente aucun avantage spécifique. Ainsi, la réduction est conduite préférentiellement avec de l'hydrogène. L'hydrogène peut être injecté à la pression atmosphérique ou sous une légère pression, par exemple de 0,05 à 1MPa, de préférence, entre 0,1 et 0,2 MPa. L'hydrogène peut également être dilué dans un gaz inerte tel que
20 l'azote ou l'hélium. Avantageusement, la réaction de réduction est conduite à une température d'au moins 350°C, de préférence comprise entre 350 et 600°C, et encore plus préférentiellement entre 400 et 500°C. Il est entendu que la réduction peut également être effectuée lors de la mise en œuvre du catalyseur dans l'hypothèse où il est mis en œuvre dans une réaction de réduction d'un substrat en présence d'hydrogène.

De préférence, le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain est un catalyseur comprenant du Ru_3Sn_7 totalement ou partiellement supporté. Par exemple, le catalyseur de l'étape (a) est un catalyseur supporté comprenant une phase métallique recouvrant au moins en partie ledit support comportant au moins en partie un composé intermétallique ruthénium-
30 étain au moins partiellement sous forme d'un composé intermétallique de formule Ru_3Sn_7 . Avantageusement, la phase métallique comprenant le ruthénium et l'étain présente un rapport atomique Sn/Ru au moins égal à 2/3, avantageusement à 3/2, de préférence à 7/3. Par ailleurs, il est préférable que le rapport atomique Sn/Ru dans le catalyseur de l'étape (a) soit au plus égal à 3, avantageusement à 5/2. Dans les catalyseurs préférés, ladite phase
35 métallique recouvrant au moins en partie ledit support contient au moins 50 %, avantageusement au moins 80 %, de préférence au moins 90 % dudit composé intermétallique. Enfin il est souhaitable qu'au moins 90 %, avantageusement au moins 95 %, de préférence au moins 95 %, dudit composé intermétallique.

de préférence au moins 98 % du ruthénium présent sur le support soit sous la forme du composé intermétallique de formule Ru_3Sn_7 .

Pour ces proportions, les teneurs en étain ne tiennent compte que de l'étain sous forme métallique.

Dans un mode de réalisation particulier, R^1 est un radical alkyle saturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; comprenant au moins une insaturation non conjuguée avec le groupe $\text{C}=\text{O}$ et le catalyseur de l'étape (a) est un catalyseur de formule Ru_3Sn_7 . L'utilisation de ce catalyseur particulier permet de façon avantageuse de conserver les insaturations non conjuguées avec le groupe $\text{C}=\text{O}$ lors de la réaction de l'étape (a).

Le catalyseur de l'étape (a) peut avantageusement être régénéré, par exemple à l'air. Pour ce faire, le procédé de régénération peut comprendre les étapes suivantes :

- stopper l'alimentation en acide sur le lit catalytique ainsi que le courant d'hydrogène ;

- passer un fort courant d'azote (supérieur à 10L/heure, par exemple environ 20L/heure) sur le lit catalytique et laisser revenir à température ambiante ; puis

- passer un second courant d'azote plus faible (inférieur à 10L/heure, par exemple d'environ 5 L/heure) et chauffer le lit catalytique à 400°C.

Le catalyseur est considéré comme ayant retrouvé son activité lorsque le flux gazeux en sortie de réacteur ne contient plus de CO_2 .

De façon préférée l'étape (a) du procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- (a1) introduction dans un réacteur du catalyseur ;

- (a2) augmentation de la température, sous courant d'hydrogène, jusqu'à la température d'activation du catalyseur ;

- (a3) diminution de la température jusqu'à une température comprise entre 100 et 500°C ;

- (a4) introduction du composé de formule (IV) ;

- (a5) récupération du composé de formule (II).

A l'étape (a1), le catalyseur est introduit dans un réacteur, notamment dans un réacteur en continu, éventuellement entre 2 lits de quartz pour favoriser la mise en contact des réactifs.

De façon générale, pour l'étape (a2), la température d'activation du catalyseur est de l'ordre de 500 °C, de préférence de l'ordre de 450 °C.

- 5 De façon préférée la température lors de l'étape (a3) est abaissée jusqu'à une température comprise entre 200 et 400 °C, de préférence entre 300 et 350 °C. L'homme du métier peut déterminer et adapter la gamme de température ainsi que la température optimale suivant le composé de formule (IV) mis en jeu ainsi qu'en tenant compte de la vitesse de réaction recherchée.

10

De façon préférée le composé de formule (IV) est introduit par injection sous forme de gaz après avoir été vaporisé par chauffage ou par injection dans un solvant hydrogénéogène ou inerte pour la réaction.

On entend par solvant inerte pour la réaction un solvant ne réagissant pas avec les réactifs et les produits de la réaction.

15

Le solvant inerte peut notamment être choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques (par exemple hexane), les hydrocarbures alicycliques (par exemple cyclohexane), les hydrocarbures aromatiques (par exemple toluène) et les éthers (par exemple diméthoxyéthane) ou leurs mélanges. Sous l'effet de la température élevée, le composé de formule (IV) ainsi injecté est vaporisé, par exemple, dans le cas où le catalyseur est introduit

20

entre 2 lits de quartz, au niveau du premier lit de quartz du réacteur.

A titre de solvant hydrogénéogène, on peut citer les hydrocarbures cycliques dont la deshydrogénation est aisée car conduisant à une aromatisation, par exemple le cyclohexa(di)ène, la tétraline, etc. Dans ce cas le solvant fournit au moins partiellement de l'hydrogène nécessaire à la réaction.

25

Avantageusement, pour 1 mL de catalyseur de l'étape (a), le composé de formule (IV) est introduit à un débit au plus égal à 10mL/heure, de préférence compris entre 0,5 et 5 mL/heure.

30 L'hydrogène peut être injecté à la pression atmosphérique ou sous une pression compatible avec la phase vapeur, par exemple de 0,05 à 1 MPa. L'hydrogène peut également être dilué dans un gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium. L'hydrogène peut également, en tout ou en partie, provenir du solvant hydrogénéogène de la réaction.

Avantageusement pour 1 mL de catalyseur de l'étape (a), l'hydrogène est injecté à un débit

35

compris entre 0,1 et 10 L/heure.

Lors de l'étape (a), le composé de formule (II) est récupéré par tout moyen approprié connu de l'homme du métier, on peut notamment citer la distillation, la décantation naturelle ou la cristallisation, de préférence la distillation ou la décantation naturelle, de manière plus préférée la distillation.

5

Le catalyseur de l'étape (b) est un catalyseur d'hydrogénation qui peut être choisi parmi les catalyseurs au palladium notamment supportés, par exemple sur charbon, alumine ou silice ou les catalyseurs comprenant du ruthénium et de l'étain tel que celui de l'étape (a).

10 De façon préférée le catalyseur de l'étape (b) est un catalyseur au palladium supporté notamment sur charbon ou un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, notamment tel que celui de l'étape (a).

Dans un mode de réalisation, le catalyseur de l'étape (b) est un catalyseur au palladium supporté notamment sur charbon.

15 Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur de l'étape (b) est identique au catalyseur de l'étape (a).

La quantité de catalyseur mise en œuvre lors de l'étape (b) est comprise entre 0,005 et 5% molaire par rapport à la quantité de composé de formule (II), de préférence entre 0,01 et 2% molaire, par exemple entre 0,5 et 1% molaire.

20 molaire, par exemple entre 0,5 et 1% molaire.

De façon préférée, le catalyseur de l'étape (b) de type palladium supporté notamment sur charbon comprend de 3 à 10% en masse de palladium par rapport au poids total du catalyseur, par exemple 5% en masse.

25 catalyseur, par exemple 5% en masse.

Dans un mode de réalisation, l'étape (b) est réalisée en l'absence d'acide.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape (b) est réalisée en présence d'un acide qui peut notamment être choisi parmi les acides de Bronsted et les acides forts supportés ou non supportés, par exemple l'acide formique, l'acide trifluoroacétique, l'acide para-toluène sulfonique (notamment PTSA.H₂O), l'acide camphosulfonique (notamment l'acide 10-camphosulfonique (CSA)), les résines sulfoniques (notamment les Amberlyst, par exemple l'Amberlyst A36), les mélanges silice-alumine (notamment la kaoline Al₂Si₂O₇.2H₂O ; la bentonite Al₂Si₆O₁₁.H₂O), les aluminés, les aluminés superacides, les phosphates d'aluminium (notamment AlPO₄), les zéolites (notamment zéolite γ), le BF₃.Et₂O, CF₃COOH. De préférence l'acide est PTSA.H₂O ou CSA.

30 notamment être choisi parmi les acides de Bronsted et les acides forts supportés ou non supportés, par exemple l'acide formique, l'acide trifluoroacétique, l'acide para-toluène sulfonique (notamment PTSA.H₂O), l'acide camphosulfonique (notamment l'acide 10-camphosulfonique (CSA)), les résines sulfoniques (notamment les Amberlyst, par exemple l'Amberlyst A36), les mélanges silice-alumine (notamment la kaoline Al₂Si₂O₇.2H₂O ; la bentonite Al₂Si₆O₁₁.H₂O), les aluminés, les aluminés superacides, les phosphates d'aluminium (notamment AlPO₄), les zéolites (notamment zéolite γ), le BF₃.Et₂O, CF₃COOH. De préférence l'acide est PTSA.H₂O ou CSA.

La quantité molaire d'acide, éventuellement introduit en tant que co-catalyseur lors de l'étape (b), est comprise entre 0,1 et 40%, de préférence entre 5 et 20%, par exemple de l'ordre de 10% par rapport au composé de formule (II).

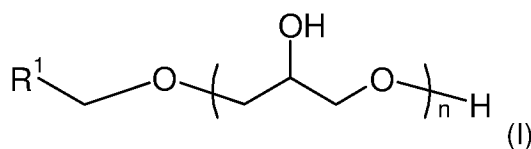
De manière avantageuse, le composé de formule (III) peut servir également de solvant de l'étape (b) de sorte qu'aucun solvant supplémentaire n'est alors utilisé.

L'étape (b) peut être menée à une température comprise entre 100 et 200 °C, de préférence entre 110 et 180 °C, de manière préférée entre 120 et 150 °C, par exemple à 140 °C. L'homme du métier est à même d'optimiser cette température en fonction des réactifs mis en jeu et de la vitesse de réaction souhaitée.

De façon préférée, le ratio molaire composé de formule (III)/composé de formule (II), mis en jeu lors de l'étape (b), est compris entre 2 et 60, de préférence entre 5 et 50, de manière plus préférée entre 10 et 40.

La pression en hydrogène, à l'étape (b) peut être comprise entre 0,05 et 2 MPa, de préférence entre 0,8 et 1,5 MPa, par exemple à environ 1 MPa.

De façon particulièrement avantageuse pour l'invention, le catalyseur de l'étape (b) est un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, tel que celui décrit à l'étape (a). L'invention concerne alors un procédé (P1) de préparation d'un composé de formule (I)



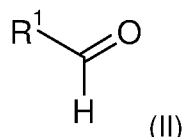
dans laquelle :

R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, totalement ou partiellement insaturé, (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé) comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; et

n représente un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 6, notamment entre 1 et 5, par exemple 1, 2 ou 3 ; ou entre 2 et 6, notamment entre 2 et 5 ; ou entre 3 et 6, notamment entre 3 et 5 ;

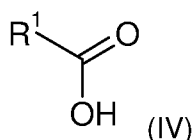
comprenant les étapes suivantes :

(a) préparation d'un composé de formule (II)



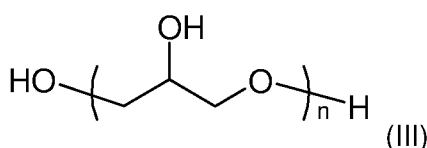
dans laquelle R^1 est tel que défini pour la formule (I)

5 par réduction, en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, d'un composé de formule (IV)



dans laquelle R^1 est tel que défini pour la formule (I) ;

10 (b) réaction, en milieu liquide, en présence d'un catalyseur à base d'étain et de ruthénium, d'hydrogène et éventuellement d'un acide, entre le composé de formule (II) et d'un composé de formule (III)



dans laquelle n est tel que défini pour la formule (I).

Avantageusement, pour le procédé (P1) le catalyseur de l'étape (b) est identique au catalyseur de l'étape (a) et est tel que défini pour le procédé (P).

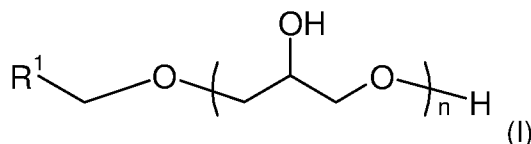
Pour le procédé (P1), les étapes (a) et (b), (a1) à (a5) ainsi que toutes les caractéristiques relatives aux catalyseurs et aux différents réactifs (composés de formule (II), (III), (IV), acide, hydrogène, sont telles que définies pour le procédé (P).

n est de préférence un nombre entier compris entre 1 et 10. Dans un mode de réalisation particulier n est de préférence un nombre entier compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 6, par exemple 2, 3, 4 ou 5. Dans un autre mode de réalisation, n est de préférence un nombre entier compris entre 3 et 10, de préférence entre 3 et 6, par exemple 3, 4 ou 5.

Il doit être entendu dans le cadre de la présente invention que les modes préférés et particuliers peuvent être combinés entre eux et ces combinaisons font parties intégrantes de la présente invention.

De façon particulièrement préférée, le groupe R^1 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, insaturé ou partiellement insaturé, (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé);comprenant de 11 à 36 atomes de carbone, ou de 12 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à

30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone. La présente invention concerne alors un procédé (P2) de préparation d'un composé de formule (I)

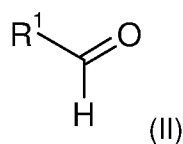


5 dans laquelle :

R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, insaturé ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 11 à 36 atomes de carbone, ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par
 10 exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; et
 n représente un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 6, notamment entre 1 et 5, par exemple 1, 2 ou 3 ; ou entre 2 et 6, notamment entre 2 et 5 ; ou entre 3 et 6, notamment entre 3 et 5 ;

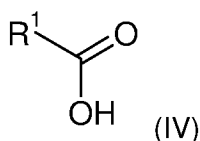
comprenant les étapes suivantes :

15 (a) préparation d'un composé de formule (II)



dans laquelle R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, insaturé ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 11 à 36 atomes de carbone, ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30
 20 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ;

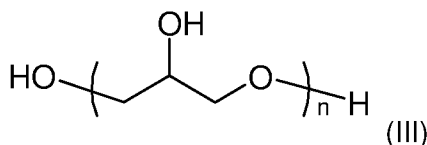
par réduction, en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur e comprenant du ruthénium et de l'étain, d'un composé de formule (IV)



dans laquelle R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, insaturé ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30

atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ;

(b) réaction, en milieu liquide, en présence d'un catalyseur, d'hydrogène et éventuellement d'un acide, entre le composé de formule (II) et un composé de formule (III)



dans laquelle n est tel que défini pour la formule (I).

Pour le procédé (P2), les catalyseurs des étapes (a) et (b) sont tels que définis pour le procédé (P).

10 Pour le procédé (P2), les étapes (a) et (b), (a1) à (a5) ainsi que toutes les caractéristiques relatives aux différents réactifs (composés de formules (II), (III), (IV), acide, hydrogène) sont telles que définies pour le procédé (P).

R¹ est de préférence un radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou
15 de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation particulier, R¹ est un radical alkyle saturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de
20 carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

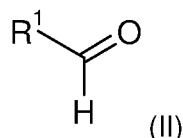
Dans un autre mode de réalisation particulier, R¹ est un radical alkyle saturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36
25 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; comprenant au moins une insaturation non conjuguée avec le groupe C=O.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, R¹ est un radical alkyle saturé
30 comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; comprenant au moins une insaturation non conjuguée avec le groupe C=O et le catalyseur de l'étape (a) est un catalyseur de formule

Ru₃Sn₇. L'utilisation de ce catalyseur particulier permet de façon avantageuse de conserver les insaturations non conjuguées avec le groupe C=O lors de la réaction de l'étape (a).

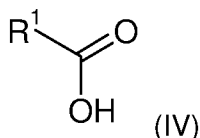
n est de préférence un nombre entier compris entre 1 et 10. Dans un mode de réalisation particulier n est de préférence un nombre entier compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 6, par exemple 2, 3, 4 ou 5. Dans un autre mode de réalisation, n est de préférence un nombre entier compris entre 3 et 10, de préférence entre 3 et 6, par exemple 3, 4 ou 5.

La présente invention concerne également un procédé (P3) de préparation d'un composé de formule (II)



dans laquelle R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé) comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ;

par réduction, en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, d'un composé de formule (IV)



dans laquelle R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé) comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone, ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone .

Pour le procédé (P3), toutes les caractéristiques relatives au catalyseur et aux différents réactifs (composé de formule (IV), hydrogène) sont telles que définies pour l'étape (a) du procédé (P).

De façon particulièrement préférée, pour le procédé (P3), R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé) comprenant de 11 à 36 atomes de carbone, ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30

atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

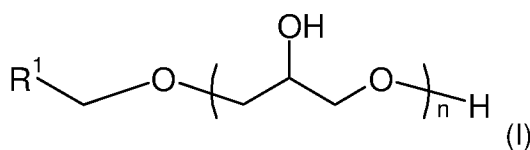
R¹ est de préférence un radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation particulier, R¹ est un radical alkyle saturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation particulier, R¹ est un radical alkyle saturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; comprenant au moins une insaturation non conjuguée avec le groupe C=O.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, R¹ est un radical alkyle saturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; comprenant au moins une insaturation non conjuguée avec le groupe C=O et le catalyseur de l'étape (a) est un catalyseur de formule Ru₃Sn₇. L'utilisation de ce catalyseur particulier permet de façon avantageuse de conserver les insaturations non conjuguées avec le groupe C=O lors de la réaction de l'étape (a).

La présente invention concerne également un procédé (P4) de préparation d'un composé de formule (I)



dans laquelle :

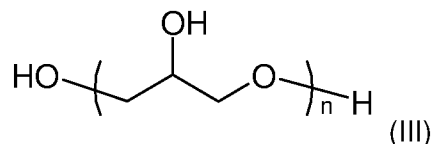
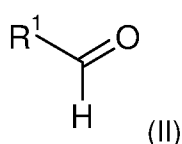
R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé) comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone, ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30

atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; et

n représente un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 6, notamment entre 1 et 5, par exemple 1, 2 ou 3 ; ou entre 2 et 6, notamment entre 2 et 5 ; ou entre 3 et 6, notamment entre 3 et 5 ;

;

par réaction, en milieu liquide, en présence d'un catalyseur, d'hydrogène et éventuellement d'un acide, entre un composé de formule (II) et un composé de formule (III)



dans lesquelles R^1 et n sont tels que définis pour la formule (I).

Toutes les caractéristiques relatives au catalyseur et aux différents réactifs (composés de formules (II) et (III), acide, hydrogène) sont telles que décrites pour l'étape (b) du procédé (P).

De façon particulièrement préférée, pour le procédé (P4), R^1 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé) comprenant de 11 à 36 atomes de carbone, ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

De façon particulièrement préférée pour le procédé (P4), R^1 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé) comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 11 à 36 atomes de carbone, ou de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 11 à 30 atomes de carbone ou de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ; et le catalyseur est un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain tel que celui décrit à l'étape (a) du procédé (P).

n est de préférence un nombre entier compris entre 1 et 10. Dans un mode de réalisation particulier n est de préférence un nombre entier compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 6, par exemple 2, 3, 4 ou 5. Dans un autre mode de réalisation, n est de préférence un nombre entier compris entre 3 et 10, de préférence entre 3 et 6, par exemple 3, 4 ou 5.

Les procédés de la présente invention permettent avantageusement, en comparaison des procédés de l'état de la technique de conduire à une addition sélective du composé de formule (II) sur la fonction alcool primaire du composé de formule (III).

- 5 La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur imprégné à sec.

Dans un tricol, on introduit 1,92 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comprenant 42 % en poids de ruthénium et 10,7 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 13 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3N.

- 10 On chauffe en agitant à 90 °C.

On maintient pendant 1 heure à cette température.

On refroidit ensuite cette solution.

- On imprègne 40 g de billes d'alumine α (surface spécifique = 5 - 10 m^2/g et volume poreux = 44 - 54 cm^3 pour 100 g) commercialisées sous la dénomination Sphéralite 512 ayant un
15 diamètre de billes de 2 à 4 mm.

On sèche ensuite les billes imprégnées dans une étuve ventilée jusqu'à obtention d'un poids constant.

Le catalyseur est ensuite traité à 450 °C sous courant d'hydrogène, pendant 4 heures.

- 20 Exemple 2 : Préparation du catalyseur à partir d'un support sous forme de poudre.

Dans un tricol, on introduit 1,92 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comprenant 42 % en poids de ruthénium et 10,7 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 13 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3N.

On chauffe en agitant à 90 °C pendant 1 heure.

On refroidit ensuite cette solution à 20 °C.

- 25 On ajoute ensuite 80 g de silice Degussa OX 50 (surface spécifique = 50 m^2/g et taille moyenne des particules primaires de 40 nm) et 4000 mL d'eau.

Le précipité est filtré, lavé à l'eau.

Le gâteau est ensuite malaxé et extrudé.

Les extrudés sont ensuite séchés à l'air jusqu'à obtention d'un poids constant.

- 30 Le catalyseur est ensuite traité par l'hydrogène à 450 °C sous courant d'hydrogène, pendant 4 heures.

Exemple 3 : Préparation du nonanal (composé de formule II)

- Dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable de diamètre interne de 2,54 cm, on introduit
35 250ml de catalyseur comprenant du Ru_3Sn_7 supporté sur des billes d'alumine de type alpha de diamètre compris entre 2 et 3 mm. Le catalyseur repose dans le réacteur sur une grille également en acier inoxydable. Au dessus du catalyseur est placé un vaporisateur statique

qui permet de vaporiser l'acide introduit et de mélanger celui-ci avec le courant d'hydrogène également introduit en haut du réacteur.

A température ambiante, on fait passer à travers le lit catalytique un courant d'hydrogène de 55l/h puis on chauffe le réacteur à 310°C, toujours sous courant d'hydrogène. On laisse le lit catalytique se stabiliser pendant 1 heure puis on commence à injecter l'acide nonanoïque préchauffé à 120°C sur le vaporisateur statique à un débit liquide de 250g /h. Le flux réactionnel est récupéré par condensation en bas du réacteur, les composés incondensables, c'est-à-dire essentiellement l'hydrogène en excès, sont passés dans un piège à carboglace et éliminés. Après 48 heures de réaction, le brut réactionnel est soutiré. Celui-ci bi-phasique est constitué d'une phase aqueuse minoritaire et d'une phase organique. Par analyse CPG (chromatographie en phase gazeuse) de la phase organique, on mesure une conversion de 65% de l'acide nonanoïque engagé et un rendement en nonanal de 53%, soit une sélectivité de 81,5%.

Exemple 4 : Préparation du decanal (composé de formule II)

Le procédé mis en œuvre est similaire à celui de l'exemple 3 en remplaçant l'acide nonanoïque par l'acide décanoïque et la température est portée à 325°C. Après 48 heures d'injection, on récupère le condensat bi-phasique, on décante la phase aqueuse et on analyse la phase organique. Par analyse CPG, on mesure une conversion de 60% de l'acide décanoïque et un rendement de 52% en décanal, soit une sélectivité en décanal de 86,7%.

Exemple 5 : Préparation du dodécanal (composé de formule II)

Le procédé mis en œuvre est similaire à celui de l'exemple 3 la température dans le lit catalytique est de 320°C et l'on remplace l'acide nonanoïque par l'acide dodécanoïque qui est injecté à un débit de 230g/h. Après 48 heures de réaction, le brut réactionnel bi-phasique est récupéré, la phase aqueuse est décantée et on analyse celle-ci par CPG. On obtient une conversion de l'acide dodécanoïque de 58% et un rendement en dodécanal de 48%, soit une sélectivité de 82,7% en dodécanal.

Exemple 6 : Préparation de l'undécènal (composé de formule II)

Le procédé mis en œuvre est similaire à celui de l'exemple 3 en remplaçant l'acide nonanoïque par l'acide undécènoïque, et le débit d'injection de celui-ci est de 255g/h. En plus des 55L/h d'hydrogène on ajoute également 15L/h d'azote.

Après 48 heures de réaction, le milieu bi-phasique est récupéré et la phase aqueuse est séparée de la phase organique. Par analyse CPG, on mesure une conversion de l'acide undécènoïque de 62% et un rendement en undécènal de 48%, soit une sélectivité de 77,5%.

En partant d'un acide 10-undécénoïque, on obtient un mélange de 10-undécénal, 9-undécénal et 8-undécénal.

Exemple 7 : Régénération du catalyseur bimétallique comprenant du ruthénium et de l'étain

5 Lorsque l'on constate une baisse d'activité du lit catalytique, on procède à une régénération à l'air. Pour cela, on arrête l'alimentation en acide sur le lit catalytique ainsi que le courant d'hydrogène. On se met sous courant de 20L/h d'azote et on laisse le lit catalytique revenir à température ambiante. On remplace alors le débit d'azote par un débit d'air de 5L/h et on chauffe le lit catalytique à 400°C en 5 heures. On laisse dans ces conditions pendant 15
10 heures puis on vérifie que le flux gazeux en sortie de réacteur ne contient plus de CO₂. Le catalyseur retrouve alors son activité hydrogénante initiale.

Exemple 8 : Préparation d'éther de glycérol à partir du valéraldéhyde

Dans un autoclave agité, on a introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol, 2,58 g (30 mmol) de valéraldéhyde, 0,26 g (10 % en poids) d'acide
15 camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène (H₂), puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et rincé avec de l'éthanol absolu. Les
20 solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH₂Cl₂ est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-O-pentyl-éther de glycérol est obtenu avec 94% de rendement GC. Après purification sur colonne de silice flash avec acétate d'éthyle/cyclohexane (1/4 à 1/1) comme
25 éluant, le 1-O-pentyl-éther de glycérol est obtenu avec un rendement isolé de 90%.

Exemple 9 : Préparation d'éther de glycérol à partir d'octanal

Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol, 3,84 g (30 mmol) d'octanal, 0,38 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5
30 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène H₂, puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH₂Cl₂ (3 x
35 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH₂Cl₂ est évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-O-octyl-éther de glycérol est obtenu avec 79% de rendement GC.

Exemple 10 : Préparation d'éther de glycérol à partir de décanal

Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol, 4,68 g (30 mmol) de décanal obtenu à l'exemple 4, 0,47 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène H₂, puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH₂Cl₂ est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-*O*-décyl-éther de glycérol est obtenu avec 75% de rendement GC. Après purification sur colonne de silice flash avec acétate d'éthyle / cyclohexane 1/4 à 1/1 comme éluant, le 1-*O*-décyl-éther de glycérol est obtenu avec un rendement isolé de 56%.

Exemple 11 : Préparation d'éther de glycérol à partir de dodécanal

Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol, 5,52 g (30 mmol) de dodécanal obtenu à l'exemple 5, 0,55 g (10 wt%) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène H₂, puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH₂Cl₂ est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-*O*-dodécyl-éther de glycérol est obtenu avec 75% de rendement GC.

Exemple 12 : Préparation d'éther de glycérol à partir de tétradécanal

Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol, 6,36 g (30 mmol) de tétradécanal, 0,64 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène H₂, puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH₂Cl₂ est

ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-*O*-tétradécyl-éther de glycérol est obtenu avec 63% de rendement GC.

Exemple 13 : Préparation d'éther de glycérol à partir d'octadécanal

5 Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol, 8,04 g (30 mmol) d'octadécanal (Stéaraldéhyde), 0,81 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de gaz dihydrogène H₂, puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante.
10 Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et est rincé avec de l'éthanol absolu et du dichlorométhane. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH₂Cl₂ est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié sur colonne de silice flash avec acétate d'éthyle / cyclohexane 1/5 à
15 4/1 comme éluant. Le 1-*O*-octadécyl-éther de glycérol est obtenu avec un rendement isolé de 35%.

Exemple 14 : Préparation d'éther de glycérol à partir d'aldéhyde oléique

Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol,
20 7,98 g (30 mmol) d'aldéhyde oléique, 0,80 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène H₂, puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et est rincé avec de l'éthanol absolu et du
25 dichlorométhane. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH₂Cl₂ est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-*O*-octadécyl-éther de glycérol est obtenu avec 52% de rendement GC.

30

Exemple 15 : Préparation d'éther de diglycérol à partir de valéraldéhyde

Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 99,6 g (600 mmol) de diglycérol, 2,58 g (30 mmol) de valéraldéhyde, 0,26 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé
35 sous 1 MPa de dihydrogène H₂, puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et est rincé avec de l'éthanol absolu.

Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-*O*-pentyl-éther de diglycérol est obtenu avec 83% de rendement GC.

5

Exemple 16 : Préparation d'éther de diglycérol à partir d'octanal

Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 99,6 g (600 mmol) de diglycérol, 3,84 g (30 mmol) d'octanal, 0,38 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène H_2 , puis est chauffé à 140 °C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 μm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-*O*-Octyl-éther de diglycérol est obtenu avec 72% de rendement GC.

Exemple 17 : Préparation d'éther de diglycérol à partir de dodécanal

Dans un autoclave agité, on introduit à température ambiante, 99,6 g (600 mmol) de diglycérol, 5,52 g (30 mmol) de dodécanal obtenu à l'exemple 7, 0,55 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène H_2 , puis est chauffé à 140 °C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 μm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-*O*-dodécyl-éther de diglycérol est obtenu avec 71% de rendement GC.

30

Exemple 18 : Préparation d'éther de glycérol à partir du valéraldéhyde

Dans un autoclave agité, on a introduit à température ambiante, 92 g (1 mol) de glycérol, 2,15 g (25 mmol) de valéraldéhyde, 0,22 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 1,26 g (1 mol%) de catalyseur constitué d'un alliage Ru_3Sn_7 supporté sur des billes d'alumine de type alpha de diamètre compris entre 2 et 3 mm. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 140 °C pendant 24h sous vive agitation. Après 12h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante.

35

Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 μm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. Le 1-*O*-pentyl-éther de glycérol est obtenu avec 20% de rendement GC.

Exemple 19 : Préparation d'éther de polyglycérol à partir du valéraldéhyde

Dans un autoclave agité, on a introduit à température ambiante, 56 g de polyglycérol, 10 g (116 mmol) de valéraldéhyde, 1 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 1,26 g (0.6 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 3 MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 μm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction à l'AcOEt (3 x 100 mL). L'AcOEt est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par ESI/MS. Les 1-*O*-pentyl-éther de polyglycérol sont détectés comme étant les seuls produits de la réaction.

Exemple 20 : Préparation d'éther polyglycérol à partir de dodécanal

Dans un autoclave agité, on a introduit à température ambiante, 56 g de polyglycérol, 10 g (54 mmol) de *n*-dodécanal, 1 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 1 g (0,7 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 3 MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est ramené à la température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 μm) et est rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction à l'AcOEt (3 x 100 mL). L'AcOEt est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par ESI/MS. Les 1-*O*-dodécyl-éther de polyglycérol sont détectés comme étant les seuls produits de la réaction.

Exemple 21 : Préparation d'éther de glycérol à partir du valéraldéhyde

Dans un autoclave agité, on a introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol, 2,58 g (30 mmol) de valéraldéhyde et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 μm) et rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont

extraits de la phase glycérol par extraction au CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par ESI et GC/MS. Le 1-O-pentyl-éther de glycérol est obtenu avec 5% de rendement GC.

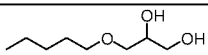
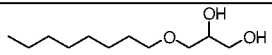
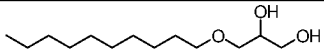
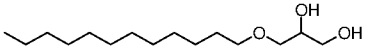
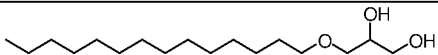
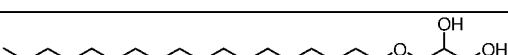
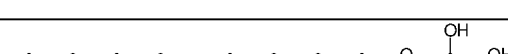
5

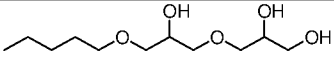
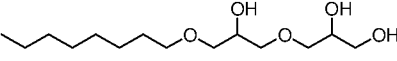
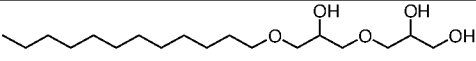
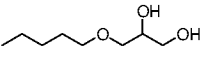
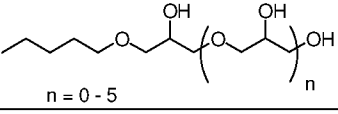
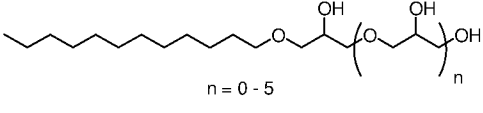
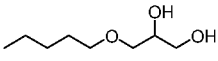
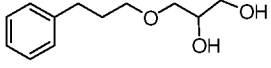
Exemple 22 : Préparation d'éther de glycérol à partir du phénylpropionaldéhyde

Dans un autoclave agité, on a introduit à température ambiante, 110,4 g (1,2 mol) de glycérol, 4,02 g (30 mmol) de phénylpropionaldéhyde, 0,4g (10 % en poids) de résine Amberlyst A36 et 0,3 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1 MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 140°C pendant 24h sous vive agitation. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 μm) et rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. . Le brut réactionnel est purifié sur colonne de silice flash avec acétate d'éthyle/cyclohexane 2/1 comme éluant. Le 1-O-phénylpropyl-éther de glycérol est obtenu avec un rendement isolé de 21%.

15

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus des exemples 8 à 22.

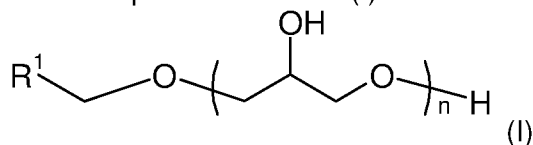
Exemples	Composé de formule (I)	Composé de formule (II)	Composé de formule (I)	Acide	Rdt GC
8	Valéraldéhyde	Glycérol		CSA	94%
9	Octanal	Glycérol		CSA	79%
10	Décanal	Glycérol		CSA	75%
11	Dodécanal	Glycérol		CSA	75%
12	Tétradécanal	Glycérol		CSA	63%
13	Octadécanal	Glycérol		CSA	35% ^a
14	Aldéhyde Oléique	Glycérol		CSA	52%

15	Valéraldéhyde	Diglycérol		CSA	83%
16	Octanal	Diglycérol		CSA	72%
17	Dodécanal	Diglycérol		CSA	71%
18	Valéraldéhyde	Glycérol		Ru ₃ Sn ₇	20%
19	Valéraldéhyde	Polyglycérol		CSA	quantitatif ^b
20	Dodécanal	Polyglycérol		CSA	quantitatif ^b
21	Valéraldéhyde	Glycérol		/	5%.
22	phénylpropional déhyde	Glycérol		Amberly st A36	21% ^a

^a rendement isolé^b analyse ESI

Revendications

1. Procédé de préparation d'un composé de formule (I)



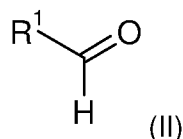
dans laquelle :

R^1 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone;

n représente un nombre entier compris entre 1 et 10 ;

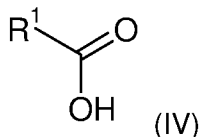
comprenant les étapes suivantes :

(a) préparation d'un composé de formule (II)



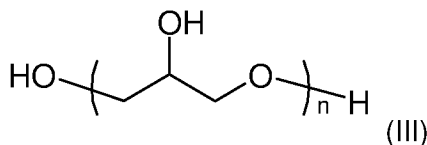
dans laquelle R^1 est tel que défini pour la formule (I),

par réduction, en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, d'un composé de formule (IV)



dans laquelle R^1 est tel que défini pour la formule (I) ;

(b) réaction, en milieu liquide, en présence d'un catalyseur et d'hydrogène, entre le composé de formule (II) et un composé de formule (III)



dans laquelle n est tel que défini pour la formule (I).

2. Procédé selon la revendication 1, pour lequel l'étape (b) est réalisée en présence d'acide.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, pour lequel le catalyseur de l'étape (b) est identique au catalyseur de l'étape (a).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, pour lequel R^1 comprend de 12 à 36 atomes de carbone.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, pour lequel R^1 est un radical alkyle comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 12 à 36 atomes de carbone, et comprenant au moins une insaturation non conjuguée avec le groupe C=O.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour lequel n est un nombre entier compris entre 3 et 10, de préférence entre 3 et 6.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour lequel le catalyseur de l'étape (a) est un catalyseur supporté comprenant une phase métallique recouvrant au moins
10 en partie ledit support et comprenant au moins en partie un composé intermétallique de formule Ru_3Sn_7 .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour lequel l'étape (a) comprend les étapes suivantes :

- 15 (a1) introduction dans un réacteur du catalyseur ;
(a2) augmentation de la température, sous courant d'hydrogène, jusqu'à la température d'activation du catalyseur ;
(a3) diminution de la température jusqu'à une température comprise entre 100 et 500 °C ;
20 (a4) introduction du composé de formule (IV) ;
(a5) récupération du composé de formule (II).

9. Procédé selon la revendication 8, pour lequel la température d'activation du catalyseur est d'environ 500 °C.

25 10. Procédé selon les revendications 8 ou 9, pour lequel la température lors de l'étape (a3) est diminuée jusqu'à une température comprise entre 200 et 400 °C.

30 11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, pour lequel pour 1 mL de catalyseur, l'hydrogène est injecté à un débit compris entre 0,1 et 10 L/heure et le composé de formule (IV) est introduit à un débit au plus égal à 10mL/heure.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 4 à 11, pour lequel le catalyseur de l'étape (b) est un catalyseur d'hydrogénation choisi parmi les catalyseurs au
35 palladium ou le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain tel que celui de l'étape (a).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, pour lequel la quantité molaire d'acide mise en jeu lors de l'étape (b) est comprise entre 0,1 et 40% par rapport au composé de formule (II).

5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 13, pour lequel l'acide de l'étape (b) est choisi parmi l'acide formique, l'acide trifluoroacétique, l'acide para-toluène sulfonique, l'acide camphosulfonique, les résines sulfoniques, les mélanges silice-alumine, les alumines, les alumines superacides, les phosphates d'aluminium, les zéolites, le $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CF_3COOH .

10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour lequel la quantité de catalyseur mise en œuvre lors de l'étape (b) est comprise entre 0,005 et 5% molaire par rapport à la quantité de composé de formule (II).

15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour lequel l'étape (b) est menée à une température comprise entre 100 et 200 °C.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, pour lequel le ratio molaire composé de formule (III)/composé de formule (II), mis en jeu lors de l'étape (b), est compris entre 2 et 60.

20

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour lequel la pression en hydrogène, lors de l'étape (b) est comprise entre 0,05 et 2 MPa.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C43/11 C07C43/13 C07C43/178 C07C45/41 C07C41/28 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SHI Y ET AL: "Straightforward selective synthesis of linear 1-0-alkyl glycerol and di-glycerol monoethers", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 50, no. 49, 9 December 2009 (2009-12-09), pages 6891-6893, XP026699729, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2009.09.134 [retrieved on 2009-09-27] cited in the application the whole document	1-18
Y	----- US 2010/029993 A1 (JOHNSTON VICTOR J [US] ET AL) 4 February 2010 (2010-02-04) example 15 claim 32 ----- -/-	1-18
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 June 2012		Date of mailing of the international search report 13/06/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Panday, Narendra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/053842

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97/17134 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; JACQUOT ROLAND [FR]) 15 May 1997 (1997-05-15) claims 1,34,39,40 example 2 -----	1-18
Y	EP 0 539 274 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 28 April 1993 (1993-04-28) claims 1, 13 example 8 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053842

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010029993	A1	04-02-2010	AR 074714 A1 09-02-2011
		AU 2009277184 A1 04-02-2010	
		CA 2732364 A1 04-02-2010	
		CN 102143932 A 03-08-2011	
		EP 2318348 A2 11-05-2011	
		JP 2011529494 A 08-12-2011	
		TW 201012785 A 01-04-2010	
		US 2010029993 A1 04-02-2010	
		US 2011004026 A1 06-01-2011	
		US 2011251435 A1 13-10-2011	
		WO 2010014146 A2 04-02-2010	
WO 9717134	A1	15-05-1997	AU 7576396 A 29-05-1997
		FR 2740708 A1 09-05-1997	
		WO 9717134 A1 15-05-1997	
EP 0539274	A1	28-04-1993	AT 136534 T 15-04-1996
		BR 9204072 A 01-06-1993	
		CA 2081275 A1 25-04-1993	
		CA 2214429 A1 25-04-1993	
		DE 69209770 D1 15-05-1996	
		DE 69209770 T2 02-10-1996	
		DK 0539274 T3 06-05-1996	
		EP 0539274 A1 28-04-1993	
		ES 2085593 T3 01-06-1996	
		FR 2682949 A1 30-04-1993	
		JP 2107035 C 06-11-1996	
		JP 3615811 B2 02-02-2005	
		JP 5294882 A 09-11-1993	
		JP 7068155 B 26-07-1995	
		JP 7178339 A 18-07-1995	
		US 5334769 A 02-08-1994	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/053842

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C43/11 C07C43/13 C07C43/178 C07C45/41 C07C41/28 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	SHI Y ET AL: "Straightforward selective synthesis of linear 1-0-alkyl glycerol and di-glycerol monoethers", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 50, no. 49, 9 décembre 2009 (2009-12-09), pages 6891-6893, XP026699729, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2009.09.134 [extrait le 2009-09-27] cité dans la demande le document en entier	1-18
Y	US 2010/029993 A1 (JOHNSTON VICTOR J [US] ET AL) 4 février 2010 (2010-02-04) exemple 15 revendication 32	1-18
----- ----- -/--		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 1 juin 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/06/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Panday, Narendra

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/053842

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 97/17134 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; JACQUOT ROLAND [FR]) 15 mai 1997 (1997-05-15) revendications 1,34,39,40 exemple 2 -----	1-18
Y	EP 0 539 274 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 28 avril 1993 (1993-04-28) revendications 1, 13 exemple 8 -----	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/053842

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010029993 A1	04-02-2010	AR 074714 A1	09-02-2011
		AU 2009277184 A1	04-02-2010
		CA 2732364 A1	04-02-2010
		CN 102143932 A	03-08-2011
		EP 2318348 A2	11-05-2011
		JP 2011529494 A	08-12-2011
		TW 201012785 A	01-04-2010
		US 2010029993 A1	04-02-2010
		US 2011004026 A1	06-01-2011
		US 2011251435 A1	13-10-2011
		WO 2010014146 A2	04-02-2010

WO 9717134 A1	15-05-1997	AU 7576396 A	29-05-1997
		FR 2740708 A1	09-05-1997
		WO 9717134 A1	15-05-1997

EP 0539274 A1	28-04-1993	AT 136534 T	15-04-1996
		BR 9204072 A	01-06-1993
		CA 2081275 A1	25-04-1993
		CA 2214429 A1	25-04-1993
		DE 69209770 D1	15-05-1996
		DE 69209770 T2	02-10-1996
		DK 0539274 T3	06-05-1996
		EP 0539274 A1	28-04-1993
		ES 2085593 T3	01-06-1996
		FR 2682949 A1	30-04-1993
		JP 2107035 C	06-11-1996
		JP 3615811 B2	02-02-2005
		JP 5294882 A	09-11-1993
		JP 7068155 B	26-07-1995
		JP 7178339 A	18-07-1995
		US 5334769 A	02-08-1994
