



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2234805 C 2002/04/09

(11)(21) **2 234 805**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1996/11/08

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1997/05/15

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/04/09

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1998/04/30

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1996/001762

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1997/017135

(30) Priorité/Priority: 1995/11/08 (95/13185) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ B01J 23/62, C07D 317/54, C07C 47/52,
C07D 213/48, C07D 307/46, C07C 47/02, C07C 221/00,
C07C 205/44, C07C 45/41, C07C 201/12, C07C 223/02

(72) Inventeur/Inventor:
JACQUOT, Roland, FR

(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA CHIMIE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR BI-METALLIQUE RUTHENIUM/ETAIN

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A BIMETALLIC RUTHENIUM/TIN CATALYST

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain. Le procédé de préparation d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain selon l'invention est caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer la 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.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 23/62, C07C 45/51	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/17135 (43) Date de publication internationale: 15 mai 1997 (15.05.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01762 (22) Date de dépôt international: 8 novembre 1996 (08.11.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/13185 8 novembre 1995 (08.11.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): JACQUOT, Roland [FR/FR]; 97, chemin de la Courtille, F-69110 Sainte-Foy-lès-Lyon (FR). (74) Mandataire: DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PREPARING A BIMETALLIC RUTHENIUM/TIN CATALYST (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR BI-METALLIQUE RUTHENIUM/ETAIN (57) Abstract A novel method for preparing a bimetallic ruthenium/tin catalyst by reducing a ruthenium complex having an electrovalency of - 4 and a co-ordination number of 6, the ligands being either a halogen atom or a tin halide anion. (57) Abrégé La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain. Le procédé de préparation d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain selon l'invention est caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer la 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.		

PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR BI-METALLIQUE
RUTHENIUM/ETAIN.

5 La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain.

10 On a décrit dans EP-A-0 539 274, un procédé de préparation d'aldéhydes et de leurs dérivés selon un procédé qui consiste à effectuer la réduction en phase vapeur en présence d'hydrogène, d'acides, d'esters ou d'anhydrides carboxyliques, en présence d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain.

15 Bien que des catalyseurs de type ruthénium/étain comprenant du bore conviennent à la mise en oeuvre du procédé décrit, les catalyseurs tout particulièrement intéressants sont les catalyseurs bi-métalliques comprenant de l'étain et du ruthénium, exempt de bore qui comprennent du ruthénium et de l'étain mis en oeuvre en quantités telles que le rapport molaire étain/ruthénium est d'au moins 2, de préférence compris entre 2 et 10 inclus et encore plus préférentiellement entre 2 et 6 inclus.

20 Il est possible d'utiliser différents types de catalyseurs qui peuvent être ou non supportés.

 Généralement, le ruthénium représente entre 0,1 et 50 % du poids du catalyseur.

 Dans le cas où l'on fait appel à un catalyseur massique, le ruthénium représente de 10 % à 50 % du poids du catalyseur.

25 Dans un mode préféré de mise en oeuvre, on utilise toutefois un catalyseur sous forme supportée. A cet effet, le support peut être choisi notamment parmi les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, ou encore parmi les charbons éventuellement activés par un traitement bien connu à l'acide nitrique, le noir d'acétylène, ou les résines.

30 Si la phase catalytique est déposée sur un support, la teneur en ruthénium du catalyseur est avantageusement choisie entre 0,1 et 20,0 % en poids, et encore plus préférentiellement, entre 0,5 et 3,0 % en poids.

35 Un mode de préparation desdits catalyseurs décrit dans EP-A-0 539 274 consiste à mélanger le chlorure de ruthénium III et le chlorure d'étain II puis à ajouter le support solide.

 L'inconvénient dont souffre ce procédé est qu'il ne permet pas d'obtenir un catalyseur parfaitement homogène susceptible d'être fabriqué à l'échelle industrielle. En effet, le chlorure d'étain II s'hydrolyse partiellement et précipite à

la surface du support alors que le chlorure de ruthénium III pénètre dans les pores du support. Il s'ensuit que le support n'est pas imprégné de manière uniforme par les précurseurs des métaux ruthénium et étain et que le catalyseur obtenu n'est pas très homogène.

L'objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation dudit catalyseur permettant d'obvier aux inconvénients précités.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé de préparation d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain
 10 comprenant un support et une phase métallique recouvrant au moins en partie ledit support et comportant au moins en partie un intermétallique ruthénium-étain au moins partiellement sous forme du composé défini de Ru_3Sn_7 , caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer la réduction d'un complexe du ruthénium et d'étain comprenant du ruthénium ayant une électrovalence - 4 et un nombre de coordination de 6, étant entendu qu'au moins un des coordina-
 20 ts est un halogénure d'étain, les autres coordina-
 ts étant choisis dans le groupe constitué par les halogénures d'étain et les atomes d'halogène.

Selon un mode préféré du procédé de l'invention, on effectue la réduction d'un complexe répondant plus particulièrement à la formule (A) suivante :



dans ladite formule (A), X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore ou de brome et n est un nombre variant de 0 à 2, et de préférence, égal à 1.

Dans le procédé de l'invention, on fait intervenir préférentiellement les complexes suivants :

- $[Ru (SnCl_3)_6]^{4-}$
- $[Ru (SnCl_3)_5 Cl]^{4-}$
- $[Ru (SnCl_3)_4 Cl_2]^{4-}$

30

Il a été trouvé que le catalyseur obtenu était de bonne qualité lorsqu'il était préparé selon le procédé de l'invention tel que précisé.

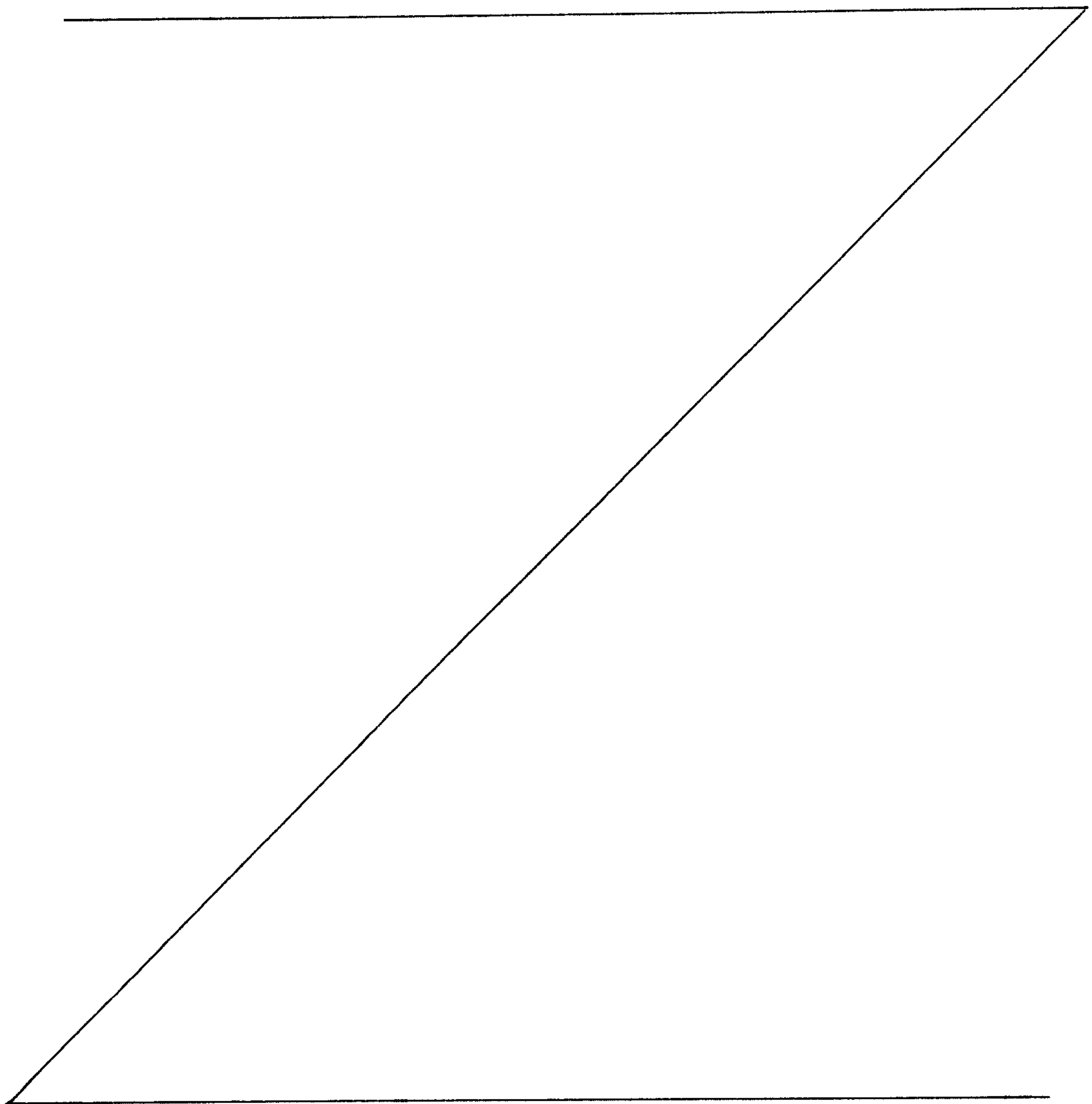
2a

Intervient donc dans le procédé de l'invention, un complexe halogéné du ruthénium et de l'étain, répondant préférentiellement à la formule (A).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on effectue la préparation dudit complexe, par réaction d'un halogénure de ruthénium et d'un halogénure d'étain, en présence d'un acide.

A cet effet, on part d'un halogénure de ruthénium III, de préférence, un chlorure de ruthénium III. Il est également possible de partir d'un sel de ruthénium IV mais il n'y a pas d'avantage supplémentaire d'autant plus qu'il est plus coûteux.

On fait appel donc préférentiellement, à un halogénure de ruthénium III, qui peut être indifféremment sous forme anhydre ou hydratée.



3

Il est souhaitable que ledit composé ne contienne pas trop d'impuretés. Avantageusement, on a recours à un composé exempt de métaux lourds et présentant une pureté chimique en ruthénium de 99 % par rapport aux autres métaux.

- 5 On peut sans inconvénient mettre en oeuvre 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.

En ce qui concerne le sel d'étain, on fait appel à un halogénure d'étain dans lequel l'étain présente un degré d'oxydation inférieur à celui du ruthénium.

- 10 On met en oeuvre un halogénure d'étain II, de préférence, un chlorure d'étain II.

On peut également mettre en oeuvre le sel sous forme anhydre ou hydratée. Préférentiellement, on utilise également le sel d'étain commercial de formule $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

- 15 Le plus souvent, les halogénures desdits métaux sont mis en oeuvre 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.

- Pour ce qui est des quantités engagées des halogénures des métaux précités, elle est déterminée de telle sorte que 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, et de préférence, entre 0,15 et 0,35. Il est à noter que la limite inférieure ne présente pas de caractère critique car il n'y a pas d'inconvénient à mettre en oeuvre un excès d'halogénure d'étain.
- 20

- La préparation du complexe 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 complexe formé.
- 25

On peut 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.

- 30 Ainsi, l'acide chlorhydrique est généralement l'acide préféré.

- La quantité d'acide mise en oeuvre est de préférence, d'au moins 1 mole d'acide par mole d'halogénure de ruthénium, et plus particulièrement entre 1 à 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.
- 35

D'un point de vue pratique, la préparation du complexe 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).

On porte le mélange réactionnel à une température allant de 20°C à 100°C, de préférence, entre 70°C et 90°C.

5 La durée de cette opération peut varier largement et l'on précise à titre illustratif, qu'une durée allant de 1 à 3 heures convient tout à fait bien.

Le complexe se forme assez rapidement mais il reste en solution.

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.

10 Il est possible alors d'envisager deux variantes de procédé selon que l'on souhaite obtenir un catalyseur sous forme massique ou supportée.

Dans le premier cas, on effectue l'hydrolyse du complexe obtenu par ajout d'eau.

15 La quantité d'eau mise en oeuvre n'est pas critique : elle représente généralement de 1 à 100 fois le poids du complexe.

Suite à cette hydrolyse, le complexe précipite.

Il peut être séparé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration.

Cette séparation est conduite généralement à la température ambiante.

20 Le précipité obtenu peut être éventuellement séché puis réduit selon les conditions définies ci-après.

25 Une autre variante consiste, lorsque le support se présente sous forme de poudre, tel que par exemple, l'alumine ou le silice, de l'ajouter à la solution du complexe 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 du procédé de l'invention, la solution du complexe obtenu précédemment est utilisée pour imprégner un support.

30 Le support peut être sous une forme quelconque, par exemple, poudre, billes, granulés, extrudés...

En ce qui concerne la nature du support, des exemples de support sont donnés ci-dessus tels que les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, ou encore parmi les charbons actifs ou les résines.

35 Dans le cas d'un catalyseur supporté, la teneur en ruthénium est adaptée par l'homme du métier en fonction du support (nature, surface spécifique).

Généralement, la teneur en ruthénium du catalyseur est avantageusement choisie entre 0,1 et 20,0 % en poids, et encore plus préférentiellement, entre 0,5 et 3,0 % en poids.

5 D'un point de vue pratique, on dépose les métaux sur support en imprégnant ledit support avec la solution du complexe obtenu selon le procédé décrit ci-dessus.

La solution aqueuse d'imprégnation comprend le complexe de ruthénium et d'étain à raison de 1 % à 20 % en poids de ruthénium.

10 D'une manière pratique, on peut réaliser l'imprégnation en pulvérisant sur le support mis en mouvement, par exemple, par la rotation d'un drageoir, la solution comprenant le complexe de ruthénium et d'étain.

15 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 complexe.

20 Selon une variante préférée de l'invention, l'imprégnation est réalisée "à sec" c'est-à-dire le volume total de la solution de complexe utilisé est approximativement égal au volume poreux présenté par le support. Pour la détermination du volume poreux, on peut la faire selon toute 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.

25 Une variante préférée de l'invention consiste à faire au préalable une étape 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.

La durée du séchage est poursuivie jusqu'à obtention d'un poids constant.

Généralement, elle varie de 1 à 24 heures, selon la température choisie.

30 Dans une étape suivante, on effectue la réduction du complexe en mettant le catalyseur sous forme massique ou supportée en contact avec l'agent réducteur.

35 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 0,5 à 10 bar, de préférence, entre 1 et 2 bar.

L'hydrogène peut également être dilué dans un gaz inerte tel que 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°C et 600°C, et encore plus préférentiellement entre 400 et 500°C.

Il est entendu que la réduction peut être également effectuée lors de la mise en oeuvre du catalyseur dans l'hypothèse où il est mis en oeuvre dans une réaction de réduction d'un substrat en présence d'hydrogène.

10 Ainsi, dans le procédé de préparation d'aldéhydes et de leurs dérivés décrits dans EP-A-0 539 274, selon un procédé qui consiste à effectuer la réduction en phase vapeur en présence d'hydrogène, d'acides, d'esters ou d'anhydrides carboxyliques, en présence d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain, ledit catalyseur peut être préparé en début de réaction, par réduction d'un complexe de ruthénium et d'étain tel que défini par l'invention.

Le catalyseur supporté de type ruthénium-étain ainsi obtenu est particulièrement homogène et peut être aisément préparé à l'échelle industrielle.

Il comprend une phase métallique recouvrant au moins en partie ledit support comportant au moins en partie un intermétallique ruthénium-étain au moins partiellement sous forme du composé défini de Ru_3Sn_7 .

Avantageusement, la phase contenant 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.

20 Par ailleurs, il est préférable que le rapport atomique Sn/Ru soit au plus égal à 3, avantageusement à 5/2.

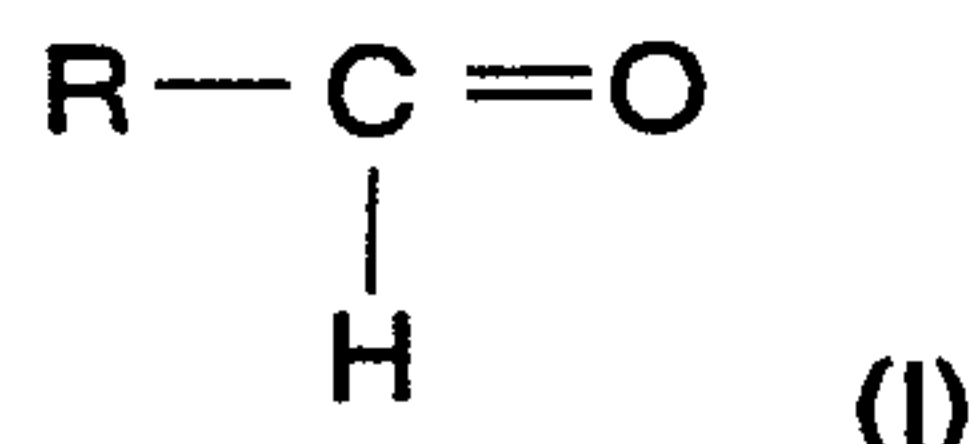
Dans les catalyseurs préférés, ladite phase recouvrant au moins en partie ledit support contient au moins 50 %, avantageusement 80 %, de préférence au moins 90 % de ladite phase intermétallique.

Enfin il est souhaitable qu'au moins 90 %, avantageusement au moins 95 %, de préférence 98 % du ruthénium présent sur le support soit sous la forme de ladite phase recouvrant ledit support.

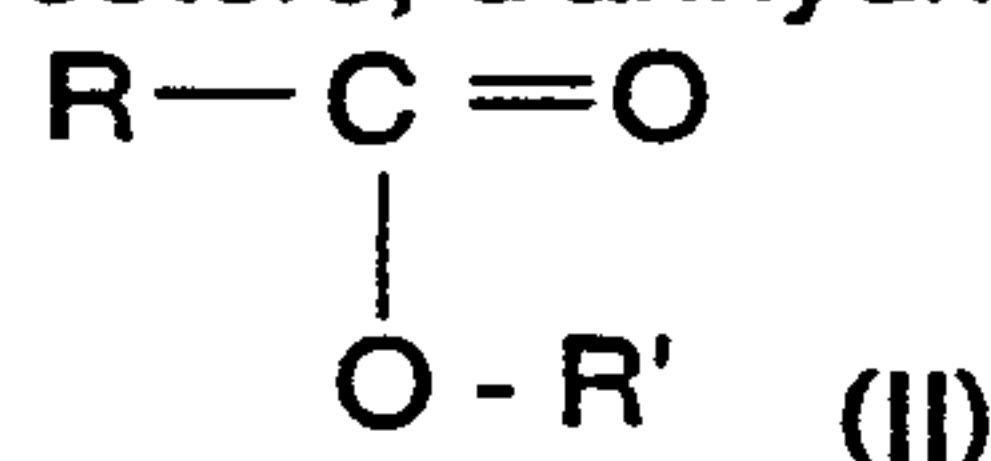
Il est très intéressant de mettre en oeuvre le catalyseur obtenu selon l'invention, dans le procédé de préparation d'aldéhydes et dérivés décrits dans EP-A-0 539 274.

30 En effet, il peut être avantageusement mis en oeuvre pour effectuer la réduction par l'hydrogène, d'acides, d'esters ou d'anhydrides carboxyliques en phase vapeur.

Plus particulièrement, le catalyseur est bien adaptée à la préparation d'aldéhydes de formule générale :



- 5 dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, éventuellement substitué comportant de 1 à 40 atomes de carbone qui peut être un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un radical carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, par réduction d'esters, d'anhydrides ou d'acides de formule :



10 dans laquelle :

- R est défini comme précédemment,

- R' représente :

- 15 - un groupement R tel que précédemment défini,
 - un groupement $\text{R}'' - \text{C} = \text{O}$ dans lequel R'' a la signification donnée pour R,
 - les deux groupements R et R'' pouvant être liés entre eux pour former un cycle saturé ou insaturé ayant de 5 à 7 atomes et comprenant la fonction anhydride,
 - les deux groupements R et R'' par l'intermédiaire de deux atomes vicinaux pouvant former ensemble un pont d'un système bicyclique ortho-condensé.

20 Conformément au procédé de l'invention, on peut mettre en oeuvre n'importe quel acide carboxylique susceptible d'être sous forme gazeuse dans les conditions de l'invention.

25 Le procédé de l'invention s'applique à tout acide carboxylique mono- ou polycarboxylique tels que les acides aliphatiques saturés ou insaturés ; carbocycliques ou hétérocycliques, saturés, insaturés ou aromatiques, monocycliques ou polycycliques ; aliphatiques saturés ou insaturés porteurs d'un substituant cyclique tel qu'un cycle carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique.

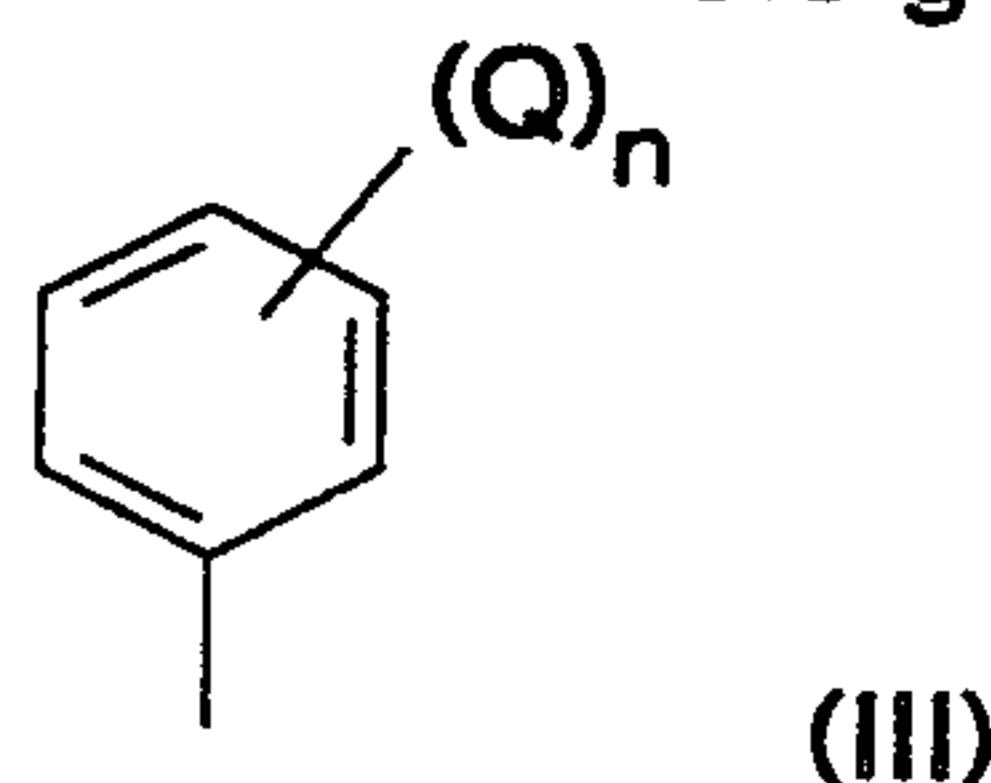
30 On peut donc faire appel comme matière première de départ à un acide carboxylique répondant à la formule (II) dans laquelle le reste R représente un radical hydrocarboné, substitué ou non qui peut être un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un radical carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique.

Les acides carboxyliques ou dérivés mis en oeuvre préférentiellement répondent à la formule (II) dans laquelle R représente un radical hydrocarboné, éventuellement substitué comportant de 1 à 20 atomes de carbone.

5 Conviennent tout particulièrement bien à la mise en oeuvre du procédé de l'invention, les acides carboxyliques de formule générale (II) dans laquelle R représente un reste hydrocarboné aromatique éventuellement, substitué, monocyclique ou polycyclique.

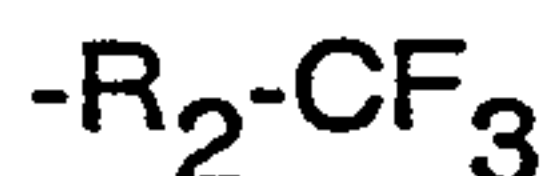
N'importe quel substituant peut être présent sur le cycle dans la mesure où il ne gêne pas la réaction de réduction de la fonction carboxylique.

10 R représente préférentiellement un reste hydrocarboné aromatique, et notamment benzénique répondant à la formule générale (III) :



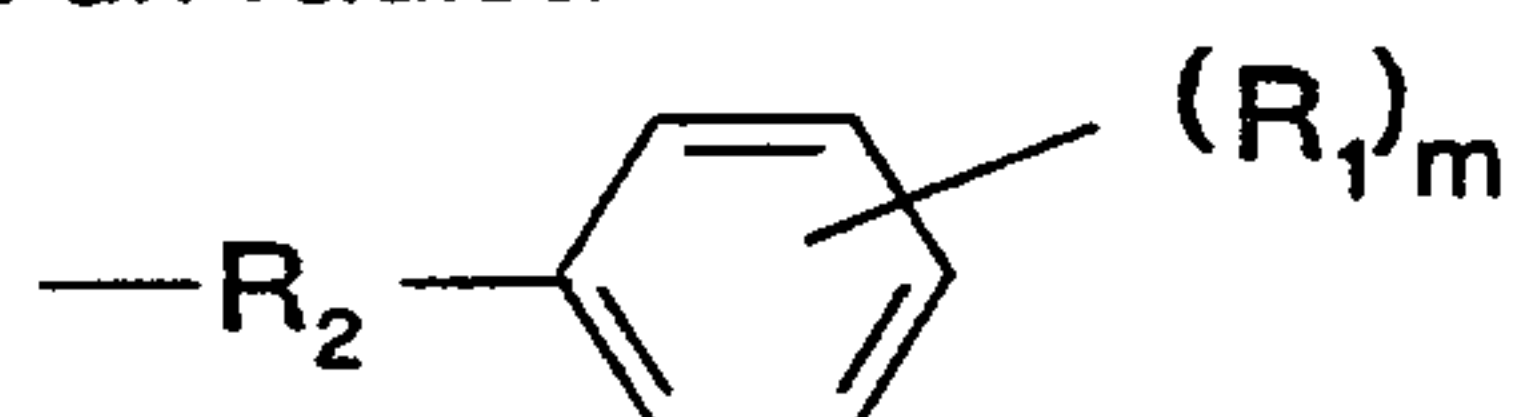
dans ladite formule (III) :

- n est un nombre entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3,
- 15 - Q représente R_1 , l'un des groupes ou fonctions suivantes :
 - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
 - 20 . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
 - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
 - 25 . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
 - . un radical de formule :
 - R_2 -OH
 - R_2 -COOR₅
 - R_2 -CHO
 - 30 - R_2 -NO₂
 - R_2 -CN
 - R_2 -N(R₅)₂
 - R_2 -CO-N(R₅)₂
 - R_2 -SH
 - 35 - R_2 -X



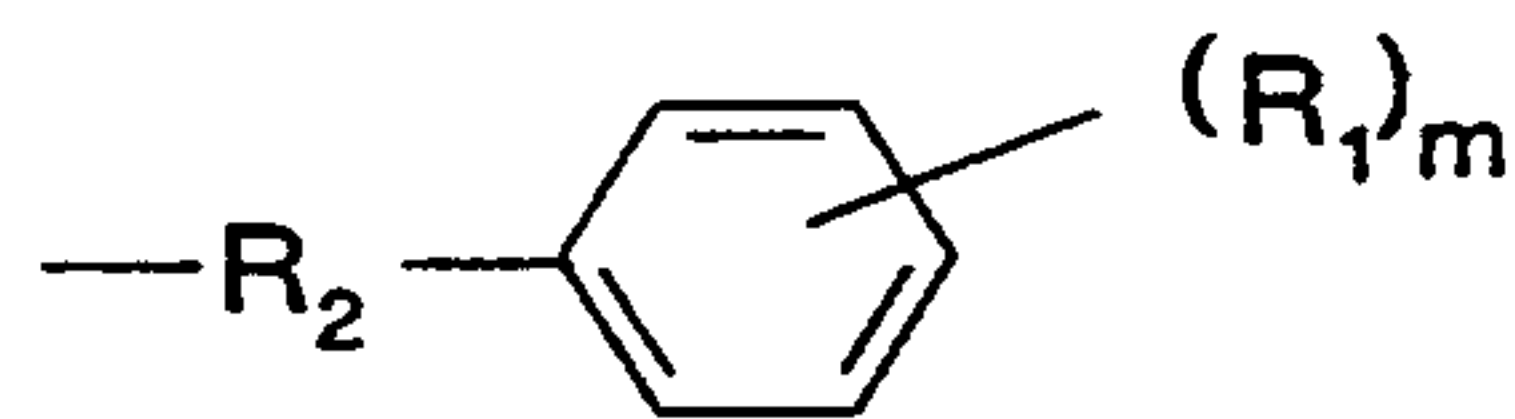
dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_5 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

- 10 - Q représente R_3 l'un des radicaux plus complexes suivants :
 . un radical



dans lequel R_1 et R_2 ont la signification donnée précédemment et m est un nombre entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3,

- 15 . un radical $-R_2-A-R_4$ dans lequel R_2 a la signification donnée précédemment, R_4 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical de formule



- 20 et A symbolise l'un des groupes suivants :
 $-O-$, $-CO-$, $-N-$, $-CO-N-$, $-S-$, $-SO_2-$



- 25 dans ces formules, R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthyle ou éthyle.

- 30 Lorsque n est supérieur à 1, les radicaux Q peuvent être identiques ou différents et 2 atomes de carbone successifs du cycle benzénique peuvent être reliés entre eux par un pont cétaire tels que les radicaux méthylène dioxy ou éthylène dioxy extranucléaires.

De préférence, n est égal à 0, 1, 2 ou 3.

- 35 Parmi tous les restes R précités, on met en oeuvre tout préférentiellement dans le procédé de l'invention, les acides carboxyliques ou dérivés répondant à la formule générale (II) dans laquelle R représente un reste aromatique répondant à la formule générale (III) dans laquelle :

- n est égal à 0, 1, 2 ou 3,

- Q représente l'un des groupes ou fonctions suivantes :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- 5 . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- . un radical méthylène ou éthylène dioxy,
- . un groupe -OH,
- . un groupe -CHO,
- 10 . un groupe NH₂,
- . un radical phényle,
- . un atome d'halogène,
- . un groupe CF₃.

Encore plus préférentiellement, on choisit les composés de formule (II) dans laquelle les radicaux Q identiques ou différents sont un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un radical méthyle, un radical méthoxy, un groupe -CHO.

Comme exemples de radicaux R répondant à la formule (III), on peut mentionner plus précisément les radicaux phényle, tolyle ou xyle et les radicaux biphényle, méthylène-1,1' biphényle, isopropylidène-1,1' biphényle, oxy-1,1' biphényle, imino-1,1' biphényle : lesdits radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux Q tels que prédéfinis, de préférence un groupe hydroxyle ou un atome d'halogène.

R peut également représenter un reste hydrocarboné aromatique polycyclique ; les cycles pouvant former entre eux des systèmes ortho-condensés, ortho- et péri-condensés. On peut citer plus particulièrement, un reste naphthalénique ; lesdits cycles pouvant être substitués par 1 à 4 radicaux R₁, de préférence 1 à 3, R₁ ayant les significations énoncées précédemment pour les substituants du reste hydrocarboné aromatique de formule générale (III).

Dans la formule générale (II) des acides carboxyliques, R peut représenter également un reste carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 7 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué par 1 à 5 radicaux R₁, de préférence 1 à 3, R₁ ayant les significations énoncées précédemment pour les substituants du reste hydrocarboné aromatique de formule générale (III).

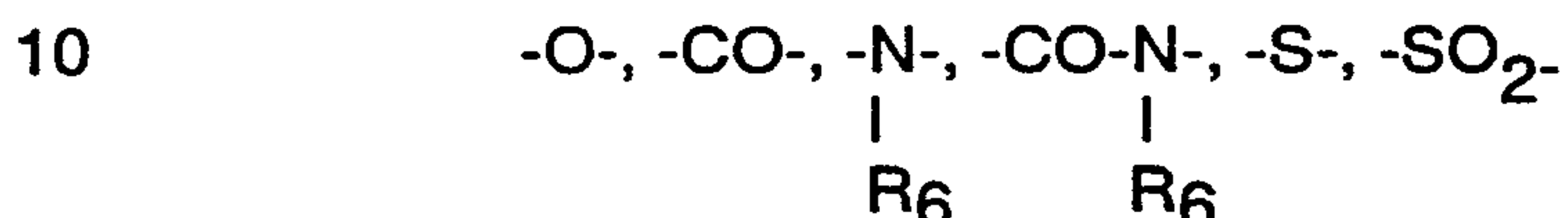
Comme exemples préférés de radicaux R, on peut citer les radicaux cyclohexyle ou cyclohexène-yle, éventuellement substitué par des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Comme mentionné précédemment, R peut représenter un reste aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié.

Plus précisément, R représente un reste aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, saturé ou comprenant une à plusieurs insaturations sur la chaîne, généralement, 1 à 3 insaturations qui peuvent être des doubles liaisons simples ou conjuguées ou des triples liaisons.

La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement :

- interrompue par l'un des groupes suivants :



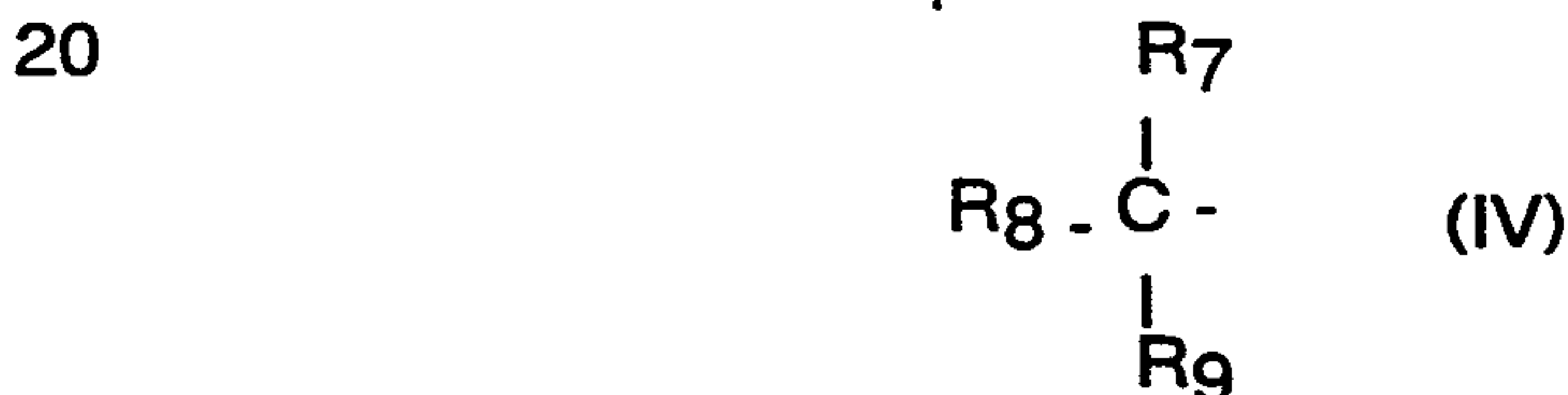
dans ces formules R_6 représente l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthyle ou éthyle,

- et/ou porteuse de l'un des substituants suivants :

-OH, -COOR₅, -CHO, -NO₂, -CN, -NH₂, -SH, -X, -CF₃,

dans ces formules, R_5 ayant la signification donnée précédemment.

Dans un mode préféré de l'invention, R répond à la formule suivante :



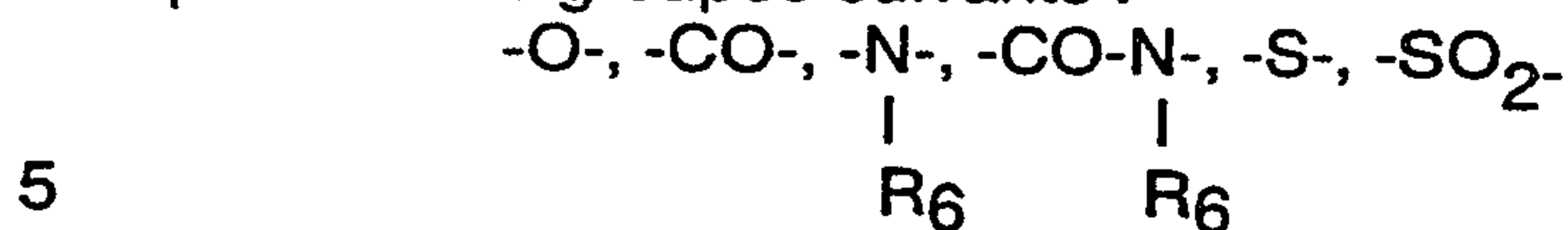
dans laquelle R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 10 atomes de carbone, un radical alcényle linéaire ou ramifié contenant 1 à 10 atomes de carbone, un radical alkoxy linéaire ou ramifié contenant 1 à 10 atomes de carbone, un groupe hydroxyle, une fonction amine ou un atome d'halogène ou un groupe -CF₃.

Préférentiellement, R_7 et/ou R_8 et/ou R_9 représentent un groupement insaturé.

Encore plus préférentiellement, dans la formule (IV), l'un des 3 groupements R_7 , R_8 et R_9 possède une double liaison conjuguée avec le groupement carbonyle de l'acide, de l'ester ou de l'anhydride carboxylique.

Il est également possible de faire appel à un acide carboxylique ou dérivé de formule (II) dans laquelle R représente un reste aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié pouvant être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

Le reste aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel ou par l'un des groupes suivants :



dans ces formules, R_6 ayant la signification donnée précédemment.

Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs de 1, 2, 3, 4 ou 5 radicaux R_1 , identiques ou différents, R_1 ayant les significations énoncées précédemment pour les substituants du reste hydrocarboné aromatique de formule générale (III).

Comme exemples de tels radicaux, on peut mentionner, entre autres, le radical benzyle.

Dans la formule générale (II) des acides carboxyliques, R peut également représenter un reste hétérocyclique, saturé ou non, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène ; les atomes de carbone de l'hétérocycle pouvant éventuellement être substitués, dans leur totalité ou pour une partie d'entre eux seulement par des radicaux R_1 , R_1 ayant les significations énoncées précédemment pour les substituants du reste hydrocarboné aromatique de formule générale (III).

R peut aussi représenter un reste hétérocyclique polycyclique défini comme étant soit un radical constitué par au moins 2 hétérocycles aromatiques ou non contenant au moins un hétéroatome dans chaque cycle et formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péri-condensés ou soit un radical constitué par au moins un cycle hydrocarboné aromatique ou non et au moins un hétérocycle aromatique ou non formant entre eux des systèmes ortho- ou ortho- et péri-condensés ; les atomes de carbone desdits cycles pouvant éventuellement être substitués, dans leur totalité ou pour une partie d'entre eux seulement par des radicaux R_1 , R_1 ayant les significations énoncées précédemment pour les substituants du reste hydrocarboné aromatique de formule générale (III).

A titre d'exemples de groupements R de type hétérocyclique, on peut citer entre autres, les radicaux furyle, pyrrolyle, thiényle, isoxazolyle, furazannyle, isothiazolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, pyridazinyle, pyrimidinyle et les radicaux quinolyle, naphtyridinyle, benzofurannyle, indolyle.

13

Comme exemples d'acides carboxyliques comprenant au moins un groupe carboxylique répondant à la formule (II), on peut mettre en oeuvre plus particulièrement les acides carboxyliques suivants :

- 5 - les acides monocarboxyliques aliphatiques saturés tels que l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, isovalérique, pivalique, laurique, myristique, palmitique, stéarique,
- les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés tels que l'acide oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaïque, sébacique,
- 10 - les acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques aliphatiques insaturés tels que l'acide acrylique, propiolique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, sénéciöique, acide tiglique, oléique, maléique, fumarique, citraconique, mésaconique,
- les acides carboxyliques carbocycliques saturés ou insaturés tels que l'acide camphorique, l'acide chrysanthémique,
- 15 - les acides carboxyliques hétérocycliques tels que les acides furannecarboxyliques, thiophénecarboxyliques, pyrrolecaryboxyliques, pyrazinecarboxyliques, l'acide nicotinique, isonicotinique, l'acide picolinique,
- 20 - les acides carboxyliques carbocycliques aromatiques tels que l'acide benzoïque, phtalique, isophtalique, téréphtalique, les acides naphtalénecarboxyliques, les acides toluïques,
- les acides carboxyliques arylaliphatiques saturés tels que, notamment les arylpropioniques comme l'acide 2-phénylpropionique, l'acide 2-[4-(2-butyl-2)
- 25 phényl]propionique, l'acide 2-(3-benzoylphényl)propionique, l'acide 2-(6-méthoxy-2-naphtyl)propionique ou les acides insaturés comme par exemple l'acide 2-phénylpropénoïque, l'acide cinnamique,
- les acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques halogénés tels que l'acide monofluoroacétique, difluoroacétique, monochloroacétique,
- 30 dichloroacétique, trichloroacétique, monochloropropionique, α -bromopropionique, α -bromobutyrique, trifluoroacétique, l'acide monofluoro-o-benzoïque, l'acide monofluoro-m-benzoïque, l'acide monofluoro-p-benzoïque, l'acide 2,3-difluorobenzoïque, l'acide 2,4-difluorobenzoïque, l'acide 2,5-difluorobenzoïque, l'acide 3,4-difluorobenzoïque, l'acide 2,3,6-
- 35 trifluorobenzoïque, l'acide 2,4,5-trifluorobenzoïque, l'acide 2,3,4,5-tétrafluorobenzoïque, l'acide pentafluorobenzoïque, l'acide α,α,α -trifluoro-o-toluique, l'acide α,α,α -trifluoro-m-toluique, l'acide α,α,α -trifluoro-p-toluique, l'acide monochloro-o-benzoïque, l'acide monochloro-m-benzoïque, l'acide

- monochloro-p-benzoïque, l'acide 2,3-dichlorobenzoïque, l'acide 2,4-dichlorobenzoïque, l'acide 2,5-dichlorobenzoïque, l'acide 2,6-dichlorobenzoïque, l'acide 3,4-dichlorobenzoïque, l'acide 3,5-dichlorobenzoïque, l'acide 2,3,5-trichlorobenzoïque, l'acide 2,3,6-trichlorobenzoïque, l'acide 2-chloro-4,5-difluorobenzoïque, l'acide 3-chloro-2,4,5-trifluorobenzoïque, l'acide monobromo-o-benzoïque, l'acide monobromo-m-benzoïque, l'acide monobromo-p-benzoïque.
- 5 - les hydroxy-acides aliphatiques, cycloaliphatiques, arylaliphatiques, tels que l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide glycérique, l'acide 2-hydroxybutanoïque, l'acide 3-hydroxybutanoïque, l'acide 2-méthyllactique, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, l'acide tartronique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide 1-hydroxycyclopropane carboxylique, l'acide 2-hydroxyphénylpropanoïque, l'acide 2-hydroxycinnamique, l'acide 3-hydroxycinnamique, l'acide 4-hydroxycinnamique,
- 10 - les acides hydroxybenzoïques suivants : l'acide 2-hydroxybenzoïque (acide salicylique), l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide 3-méthylsalicylique, l'acide 4-méthylsalicylique, l'acide 5-méthylsalicylique, l'acide 3-hydroxy-4-méthylbenzoïque, l'acide 3-méthoxysalicylique, l'acide 4-méthoxysalicylique, l'acide 5-méthoxysalicylique, l'acide 3-hydroxy-4-méthoxybenzoïque (acide isovanillique), l'acide 4-hydroxy-3-méthoxybenzoïque (acide vanillique), l'acide 3-hydroxy-4,5-diméthoxybenzoïque, l'acide 4-hydroxy-3,5-diméthoxybenzoïque (acide syringique), l'acide 5-hydroxyisophtalique, l'acide 3-aminosalicylique, l'acide 4-aminosalicylique, l'acide 5-aminosalicylique, l'acide 3-hydroxy-2-aminobenzoïque, l'acide 3-nitrosalicylique, l'acide 3-hydroxy-4-nitrobenzoïque, l'acide 4-hydroxy-3-nitrobenzoïque, l'acide 3-hydroxy-4-méthyl-2-nitrobenzoïque, l'acide 3,5-diiodosalicylique, l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,6-dihydroxybenzoïque, l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque (acide protocatéchique), l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque, l'acide 3,5-dihydroxy-4-méthylbenzoïque, l'acide 2,3,4-trihydroxybenzoïque, l'acide 2,4,6-trihydroxybenzoïque, l'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque,
- 15 - les alcoxy- et phénoxyacides tels que l'acide méthoxyacétique, phénoxyacétique, 2,4-dichlorophénoxyacétique, phénoxypropionique, 2,4-dichlorophénoxypropionique, p-hydroxyphénoxypropionique, m-chlorophénoxypropionique, l'acide 4-phénoxybenzoïque, l'acide (4-carboxy-4-phénoxy)benzoïque, l'acide pipéronylique,
- 20
- 25
- 30
- 35

15

- les oxo-acides tels que l'acide 2-acétylbenzoïque, l'acide 4-acétylbenzoïque, l'acide 2-benzoylbenzoïque, l'acide 4-benzoylbenzoïque,
- les acyloxy-acides tels que l'acide 3-benzoyloxypropionique, l'acide 2-acétoxybenzoïque, l'acide 4-acétoxybenzoïque,
- 5 - les amido-acides tels que l'acide 2-acétamidoacrylique, l'acide 2-acétamidobenzoïque, l'acide 3-acétamidobenzoïque, l'acide 4-acétamidobenzoïque,
- les acides aminés éventuellement N-protégés par un groupe protecteur comme par exemple les groupes suivants acyle (acétyle, benzoyle), BOC (butyloxycarbonyl), CBZ (carbobenzoxyl), Fmoc (fluorényl-9 méthoxycarbonyl), MSOC (méthanesulfényl-2 éthoxycarbonyl).

On peut citer les acides aminés suivants :

- acides aminés aliphatiques : glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine,
- 15 - acides aminés hydroxylés : sérine, thréonine,
- acides aminés soufrés : cystéine, méthionine,
- acides aminés dicarboxyliques et leurs amides : acide aspartique, asparagine, acide glutamique, glutamine,
- . acides aminés possédant deux groupements basiques : lysine, arginine,
- 20 histidine,
- . acides aminés aromatiques : phénylalanine, tyrosine, tryptophane,
- . imino-acides : proline, hydroxyproline.

Les acides mis en oeuvre préférentiellement sont plus particulièrement des acides carboxyliques tels que l'acide benzoïque, l'acide 3,4-difluorobenzoïque, l'acide 4-chlorobenzoïque, l'acide 4-trifluorométhylbenzoïque, l'acide salicylique, l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide vanillique, l'acide 3,4-diméthoxybenzoïque, l'acide 4-méthoxybenzoïque, l'acide 3,4-dioxyméthylènebenzoïque, l'acide cinnamique, l'acide 6-méthoxy-2-naphtalènes-carboxylique, l'acide 6-hydroxy-2-naphtalènes-carboxylique, l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide 2-méthylbutyrique, les acides gras aliphatiques saturés ou non ayant de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence, l'acide heptanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide oleïque, l'acide heptadécanoïque, l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide undécénoïque, l'acide 2-méthylnonanoïque, l'acide 3,7-diméthyl-2,6-octadiènes-carboxylique, l'acide sénéciolique, l'acide cyclohexanecarboxylique.

Conformément à la présente invention, on peut faire appel à un acide carboxylique sous la forme de son anhydride.

Comme exemples d'anhydrides carboxyliques, on peut mentionner plus particulièrement les anhydrides des acides carboxyliques précités et les anhydrides cycliques.

En effet, lorsque l'anhydride répond à la formule (II) dans laquelle R' est un
 5 groupement $R'' - \underset{\text{I}}{\text{C}} = \text{O}$,

les deux groupements R et R'' peuvent être liés entre eux pour former un cycle saturé ou insaturé ayant de 5 à 7 atomes comprenant la fonction anhydride. Ils forment de préférence un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6
 10 atomes de carbone et encore plus préférentiellement un radical $-(\text{CH}_2)_t-$ avec t égal de 2 à 4.

Comme exemples de tels anhydrides cycliques, on peut citer l'anhydride succinique ou l'anhydride maléique.

Lorsque l'anhydride répond à la formule (II) dans laquelle R' est un
 15 groupement $R'' - \underset{\text{I}}{\text{C}} = \text{O}$,

les deux groupements R et R'', par l'intermédiaire de deux atomes vicinaux peuvent former ensemble un pont d'un système bicyclique orthocondensé.

Les composés préférés sont bicycliques et constitués d'un cycle benzénique et d'un hétérocycle puisque le cycle comprend l'atome d'oxygène de la fonction
 20 anhydride, ledit cycle ayant de préférence de 5 à 6 atomes. Comme exemples de tels anhydrides cycliques d'acides polycarboxyliques, on peut mentionner l'anhydride phtalique.

Le procédé de l'invention est mis en oeuvre en phase gazeuse.
 25 Avantageusement, la réaction est conduite à une température comprise entre 100°C et 500°C, et encore plus préférentiellement entre 200 et 400°C. Il est entendu que la température est adaptée par l'homme du métier en fonction de l'acide de départ, et de la vitesse de réaction recherchée.

Par ailleurs, il peut être particulièrement avantageux de procéder à une
 30 activation préalable du catalyseur, par forte élévation de température. Notamment, le catalyseur peut être préalablement soumis à des températures proches de 500°C environ, et préférentiellement de 450°C. L'activation est conduite avantagement sous courant d'hydrogène.

Une manière pratique de mettre en oeuvre la présente invention consiste à
 35 introduire dans un réacteur une quantité désirée de catalyseur, éventuellement entre 2 lits de quartz pour favoriser la mise en contact des réactifs. La température du réacteur est ensuite élevée sous courant d'hydrogène jusqu'à une valeur déterminée, permettant d'activer le catalyseur, puis ramenée à la

température de réaction. L'acide est ensuite injecté au débit souhaité et l'aldéhyde formé est récupéré.

Préférentiellement, l'acide est injecté directement sous forme gazeuse après avoir été vaporisé par chauffage.

5 Toutefois, il peut également être injecté en solution dans un solvant inerte pour la réaction. On peut citer en particulier comme solvants inertes les hydrocarbures aliphatiques (par exemple l'hexane), alicycliques (par exemple le cyclohexane), aromatiques (par exemple le toluène), ou les éthers (par exemple le diméthoxyéthane).

10 Sous l'effet de la température élevée, l'acide ainsi injecté est vaporisé au niveau du premier lit de quartz. L'hydrogène peut être injecté à la pression atmosphérique ou sous une légère pression compatible avec la phase vapeur (quelques bar, par exemple de 0,5 à 10 bar). L'hydrogène peut également être dilué dans un gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium.

15 Avantageusement, pour 1 ml de catalyseur, l'hydrogène est injecté à un débit compris entre 0,1 et 10 litres par heure, et l'acide à un débit liquide au plus égal à 10 ml/h, et de préférence compris entre 0,5 et 5 ml/h.

20 En fin de réaction, on récupère l'aldéhyde par tout moyen approprié tel que distillation ou cristallisation. Dans certains cas, notamment dans le cas du fluoral, l'aldéhyde peut être obtenu sous une forme hydratée.

25 Le catalyseur obtenu selon le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre dans un procédé de préparation de nombreuses aldéhydes qui sont utilisés comme produits intermédiaires pharmaceutiques et/ou agrochimiques tels que par exemple, le 3,4-difluorobenzaldéhyde, le 4-chlorobenzaldéhyde.

30 Il est particulièrement intéressant pour la préparation de l'aldéhyde salicylique qui peut être utilisé, entre autres, pour la préparation de la coumarine : celle-ci résultant d'une étape de cyclisation bien connue et largement décrite dans la littérature (KIRK-OTTMER - Encyclopedia of Chemical Technology Z, p. 198, 3^{ème} édition).

Le catalyseur obtenu selon l'invention convient également pour la préparation d'autres aldéhydes aromatiques tels que le 3-hydroxybenzaldéhyde, le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline, le vératraldéhyde, le p-anisaldéhyde, le pipéronal, l'aldéhyde cinnamique.

35 La présente invention est également utilisable pour la synthèse d'aldéhydes divers. Elle peut servir pour préparer des aldéhydes saturés tels que le fluoral ou l'aldéhyde acétique. Elle est particulièrement adaptée à la synthèse d'aldéhydes

insaturés, notamment dans la chimie des terpènes (prénal, citral ...), intermédiaires de synthèse de vitamines A ou E.

On ne sortira du cadre de la présente invention à fabriquer selon le procédé de l'invention, les aldéhydes sous la forme de leurs dérivés tels que leurs acétals ou leurs hémiacétals, par réaction de l'aldéhyde et d'un alcool qui est introduit soit conjointement à l'acide, soit en fin de réaction. Comme exemples d'alcools classiquement utilisés, on peut citer le méthanol ou l'éthanol.

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention qui sont donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif.

Exemple 1

10 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.

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 par Rhône-Poulenc sous la dénomination Sphéralite*512 ayant un 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.

20

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

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.

30 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.

* (marque de commerce)

19

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

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

5

Exemple 3Hydrogénation de l'acide trifluoroacétique.

Dans un réacteur tubulaire en nickel de diamètre 2,54 cm, on introduit 60 g de catalyseur préparé selon l'exemple 1.

10 On traite celui-ci sous courant d'hydrogène de 11 litres par heure en chauffant à 450°C.

On maintient ces conditions, 15 heures.

On ramène la température à 320°C et on injecte l'acide trifluoroacétique à raison de 20 g/h.

15 Le taux de transformation est de 80 % et le rendement en fluoral hydraté est de 70 %.

Après 300 heures, les performances du catalyseur sont identiques.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur bi-métallique ruthénium/étain comprenant un support et une phase métallique recouvrant au moins en partie ledit support et comportant au moins en partie un intermétallique ruthénium-étain au moins partiellement sous forme du composé défini de Ru_3Sn_7 , caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer la réduction d'un complexe du ruthénium et d'étain comprenant du ruthénium ayant une électrovalence - 4 et un nombre de coordination de 6, étant entendu qu'au moins un des coordinats est un halogénure d'étain, les autres coordinats étant choisi dans le groupe constitué par les halogénures d'étain et les atomes d'halogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le complexe répond à la formule (A) suivante:



dans ladite formule (A), X représente un atome d'halogène, et n est un nombre variant de 0 à 2.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que X est un atome de chlore ou de brome.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé par le fait que n est égal à 1.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le complexe répond à la formule (A) suivante:

- $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$
- $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5\text{Cl}]^{4-}$
- $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_4\text{Cl}_2]^{4-}$.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on prépare le complexe par réaction d'un halogénure de ruthénium et d'un halogénure d'étain, en présence d'un acide.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'halogénure de ruthénium est un halogénure de ruthénium III et l'halogénure d'étain est un halogénure d'étain II, l'un et l'autre sous forme anhydre ou hydratée.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'halogénure de ruthénium III est le chlorure de ruthénium III et l'halogénure d'étain II est le chlorure d'étain II.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé par le fait que 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.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé par le fait que le rapport entre le nombre de moles d'halogénure de ruthénium et le nombre de moles d'halogénure d'étain varie entre 0,15 et 0,35.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé par le fait que l'acide utilisé est un acide fort minéral.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que l'acide minéral fort est un hydracide dont l'halogénure est identique à l'halogénure intervenant dans les sels de ruthénium et d'étain.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé par le fait que la quantité d'acide mise en oeuvre est d'au moins 1 mole d'acide par mole d'halogénure de ruthénium.

10 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la quantité d'acide mise en oeuvre est entre 1 à 5 moles d'acide par mole d'halogénure de ruthénium.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la quantité d'acide mise en oeuvre est aux environs de 3 moles d'acide par mole d'halogénure de ruthénium.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, caractérisé par le fait que l'on prépare le complexe par mélange, dans un ordre quelconque, de l'halogénure de ruthénium, de l'halogénure d'étain et de l'acide fort.

20 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on porte le mélange à une température allant de 20°C à 100°C.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on porte le mélange à une température comprise entre 70°C et 90°C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé par le fait que l'on ramène la température à la température ambiante, l'on hydrolyse le complexe obtenu par addition d'eau et l'on sépare le précipité obtenu.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 19, caractérisé par le fait que l'on ajoute le support sous la forme d'une poudre dans la solution de complexe obtenu, l'on hydrolyse le complexe par addition d'eau, l'on sépare
10 le solide obtenu, on le malaxe et on l'extrude, ceci conduisant au catalyseur mis en forme.

21. Procédé selon la revendication 19 et 20, caractérisé par le fait que la quantité d'eau mise en oeuvre représente de 1 à 100 fois le poids du complexe.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 18, caractérisé par le fait que l'on imprègne ledit support avec une solution du complexe obtenu selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 6 à 18.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le
20 fait que le support est sous forme de poudre, billes, granulés ou extrudés.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 et 23, caractérisé par le fait que le support est choisi parmi les oxydes d'aluminium, de silicium et de zirconium, les charbons actifs et les résines.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé par le fait que la teneur en ruthénium du catalyseur supporté est choisie entre 0,1 et 20,0% en poids.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que la teneur en ruthénium du catalyseur supporté est choisie entre 0,5 et 3,0% en poids.

10 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, caractérisé par le fait que la solution d'imprégnation est aqueuse et comprend le complexe de ruthénium et d'étain à raison de 1% à 20% en poids de ruthénium.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisé par le fait que l'on réalise l'imprégnation en pulvérisant sur le support mis en mouvement la solution comprenant ledit complexe.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisé par le fait que l'on réalise l'imprégnation en plongeant le support mis en forme dans la solution comprenant ledit complexe.

20 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisé par le fait que l'on réalise l'imprégnation du support "à sec" à l'aide de la solution comprenant ledit complexe.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 30, caractérisé par le fait que le support imprégné est soumis à un séchage à une température allant de la température ambiante jusqu'à 100°C.

32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé par le fait que le séchage est effectué à l'air.

33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisé par le fait que l'on effectue la réduction dudit complexe en le mettant en contact avec de l'hydrogène.

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé par le fait que l'hydrogène est injecté à la pression atmosphérique ou sous une légère pression de 0,5 à 10 bar.

10 35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé par le fait que l'hydrogène est injecté sous une pression comprise entre 1 et 2 bar.

36. Procédé selon la revendication 33 à 35, caractérisé par le fait que l'hydrogène est délivré dans un gaz inerte.

37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé par le fait que le gaz inerte est l'azote ou l'hélium.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 33 à 37, caractérisé par le fait que la réaction de réduction est conduite à une température d'au moins 350°C.

20 39. Procédé selon la revendication 38, caractérisé par le fait que la réaction de réduction est conduite à une température comprise entre 350°C et 6000°C

40. Procédé selon la revendication 39, caractérisé par le fait que la réaction de réduction est conduite à une température comprise entre 400°C et 500°C.

41. Procédé selon l'une quelconque des revendications 33 à 40, caractérisé par le fait que la réaction de réduction est effectuée lors de l'utilisation du catalyseur.

42. Catalyseur bi-métallique obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 41.

43. Catalyseur selon la revendication 42, caractérisé par le fait que la phase contenant le ruthénium et l'étain présente un rapport atomique Sn/Ru au moins égal à 2/3.

44. Catalyseur selon la revendication 43, caractérisé par
10 le fait que le rapport atomique Sn/Ru est au moins égal à 3/2.

45. Catalyseur selon la revendication 44, caractérisé par le fait que le rapport atomique Sn/Ru est au moins égal à 7/3.

46. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 42 à 45, caractérisé par le fait que la phase contenant le ruthénium et l'étain présente un rapport atomique Sn/Ru au plus égal à 3.

47. Catalyseur selon la revendication 46, caractérisé par
20 le fait que le rapport atomique Sn/Ru est au plus égal à 5/2.

48. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 42, à 47, caractérisé par le fait que la phase catalytique recouvrant au moins en partie ledit support contient au moins 50% de ladite phase intermétallique.

49. Catalyseur selon la revendication 48, caractérisé par le fait que la phase catalytique recouvrant au moins en partie ledit support contient au moins 80% de ladite phase intermétallique.

50. Catalyseur selon la revendication 49, caractérisé par le fait que la phase catalytique recouvrant au moins en partie ledit support contient au moins 90% de ladite phase intermétallique.

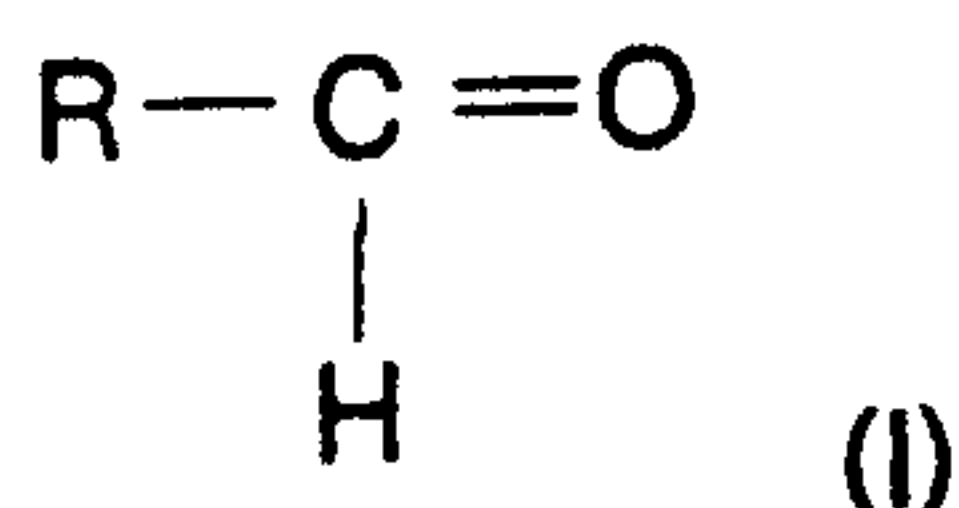
51. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 10 42 à 50, caractérisé par le fait qu'il comprend du ruthénium dont au moins 90% présent sur le support est sous la forme de ladite phase recouvrant ledit support.

52. Catalyseur selon la revendication 51, caractérisé par le fait qu'au moins 95% du ruthénium présent sur le support est sous la forme de ladite phase recouvrant ledit support.

53. Catalyseur selon la revendication 51, caractérisé par le fait qu'au moins 98% du ruthénium présent sur le support est sous la forme de ladite phase recouvrant ledit support.

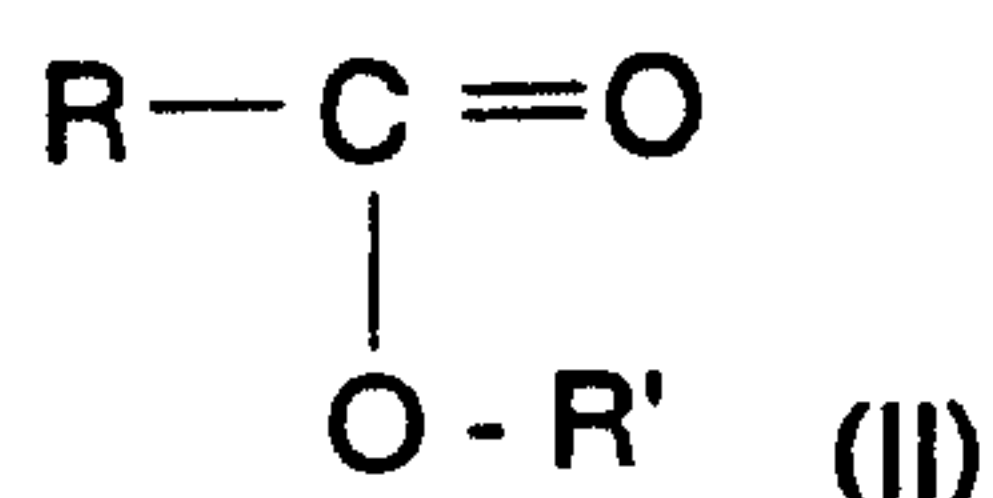
54. Utilisation du catalyseur selon l'une quelconque des 20 revendications 42 à 53, dans un procédé de préparation d'aldéhydes et de leurs dérivés par réduction en phase vapeur, par l'hydrogène, d'acides, d'esters ou d'anhydrides carboxyliques.

55. Utilisation selon la revendication 54, caractérisé par le fait que le catalyseur est utilisé pour la préparation d'aldéhydes de formule générale:



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné ou non comportant de 1 à 40 atomes de carbone, ledit radical hydrocarboné étant un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié; un radical carboxyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, par réduction d'esters, d'anhydrides ou d'acides de formule:

10



dans laquelle :

- R est défini comme précédemment,

- R' représente :

- un groupement R tel que précédemment défini,

- un groupement $\text{R}'' - \text{C} = \text{O}$ dans lequel R'' a la signification donnée pour R,

- les deux groupements R et R'' pouvant être liés entre eux pour former un cycle saturé ou insaturé ayant de 5 à 7 atomes et comprenant la fonction anhydride,

20

- les deux groupements R et R'' par l'intermédiaire de deux atomes vicinaux pouvant former ensemble un pont d'un système bicyclique ortho-condensé.

56. Utilisation selon la revendication 55, caractérisée par le fait que l'acide carboxylique ou dérivé répondant à la formule générale (II) est choisi parmi:

- les acides monocarboxyliques aliphatiques saturés
- les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés
- les acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques aliphatiques insaturés
- les acides carboxyliques carbocycliques saturés ou insaturés

- les acides carboxyliques hétérocycliques
- les acides carboxyliques carbocycliques aromatiques
- les acides carboxyliques arylaliphatiques saturés ou insaturés
- les acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques halogénés
- les hydroxy-acides aliphatiques, cycloaliphatiques, arylaliphatiques
- les acides hydroxybenzoïques
- les alcoxy- et phénoxyacides
- les oxo-acides
- les acyloxy-acides
- les amido-acides
- les acides aminés éventuellement N- protégés.

57. Utilisation selon la revendication 56, caractérisée par le fait que l'acide carboxylique ou dérivé est choisi parmi : l'acide benzoïque, l'acide 3,4-difluorobenzoïque, l'acide 4-chlorobenzoïque, l'acide 4-trifluorométhylbenzoïque, l'acide salicylique, l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide vanillique, l'acide 3,4-diméthoxybenzoïque, l'acide 4-méthoxybenzoïque, l'acide 3,4-dioxyméthylènebenzoïque, l'acide cinnamique, l'acide 6-méthoxy-2-naphtalèncarboxylique, l'acide 6-hydroxy-2-naphtalèncarboxylique, l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide 2-méthylbutyrique, les acides gras aliphatiques saturés ou non ayant de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence, l'acide heptanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide oleïque, l'acide heptadécanoïque, l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide undécénoïque, l'acide 2-méthylnonanoïque, l'acide 3,7-diméthyl-2,6-octadièncarboxylique, l'acide sénécioïque, l'acide cyclohexaneïque.