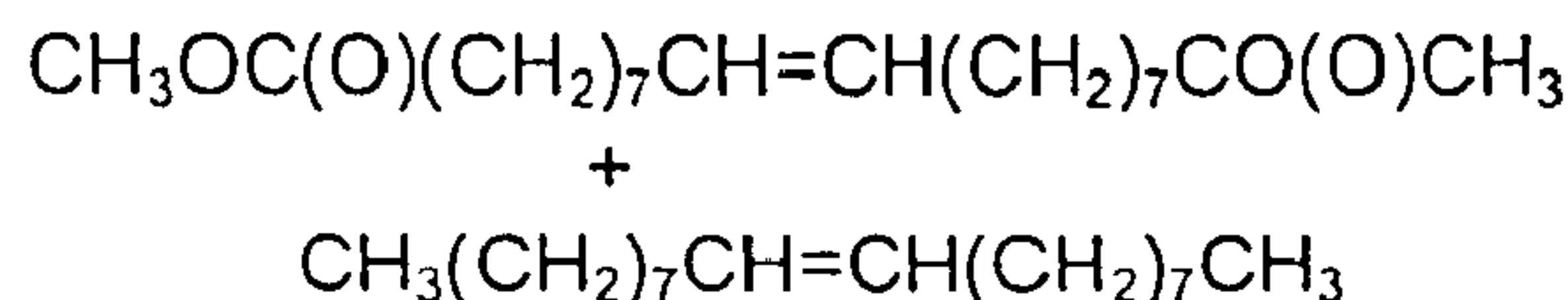




(22) Date de dépôt/Filing Date: 2007/01/19
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2007/07/24
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2015/11/10
(30) Priorité/Priority: 2006/01/24 (FR06/00.645)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 27/26* (2006.01),
C07B 63/00 (2006.01), *C07C 27/34* (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
OLIVIER-BOURBIGOU, HELENE, FR;
HILLION, GERARD, FR;
VALLEE, CHRISTOPHE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
IFP ENERGIES NOUVELLES, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE DE CO-PRODUCTION D'OLEFINES ET DE DIESTERS OU DE DIACIDES PAR
HOMOMETATHÈSE DE CORPS GRAS INSATURES DANS DES LIQUIDES IONIQUES NON-AQUEUX
(54) Title: METHOD FOR THE CO-PRODUCTION OF OLEFINS AND DIESTERS OR DIACIDS THROUGH
HOMOMETATHESIS OF UNSATURATED FATS IN NON-AQUEOUS IONIC LIQUIDS



(57) **Abrégé/Abstract:**

Un procédé dans lequel on fait réagir, par une réaction d'homométathèse, un corps gras insaturé en présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux, permet de produire à la fois une fraction oléfinique et une composition de diesters de monoalcool, ou de diacides. Appliqué plus particulièrement à un mélange d'esters d'une huile de tournesol oléique ou d'une huile de colza oléique, le procédé permet de produire à la fois une fraction oléfinique et une composition de diesters de monoalcool ou de diacides, dont en général plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C18.

ABRÉGÉ

Un procédé dans lequel on fait réagir, par une réaction d'homométathèse, un corps gras insaturé en présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux, permet de produire à la fois une fraction oléfinique et une composition de diesters de monoalcool, ou de diacides.

Appliqué plus particulièrement à un mélange d'esters d'une huile de tournesol oléique ou d'une huile de colza oléique, le procédé permet de produire à la fois une fraction oléfinique et une composition de diesters de monoalcool ou de diacides, dont en général plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C18.

**PROCÉDÉ DE CO-PRODUCTION D'OLÉFINES ET DE DIESTERS
OU DE DIACIDES PAR HOMOMÉTATHÈSE DE CORPS GRAS INSATURÉS DANS DES
LIQUIDES IONIQUES NON-AQUEUX**

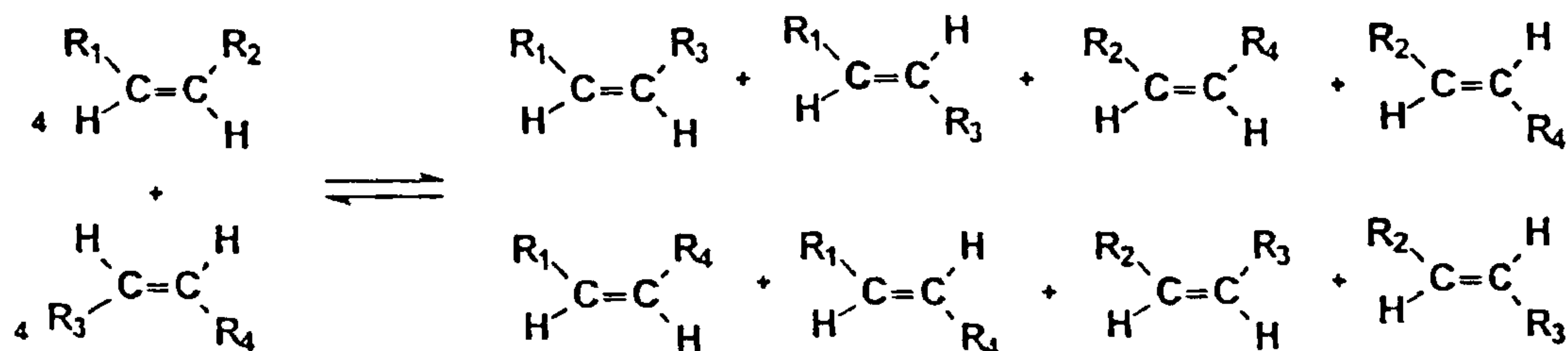
Domaine de l'invention

L'invention concerne la coproduction d'oléfines et de diesters ou de diacides par homométathèse de corps gras insaturés, en présence d'un catalyseur et d'au moins un liquide ionique non-aqueux.

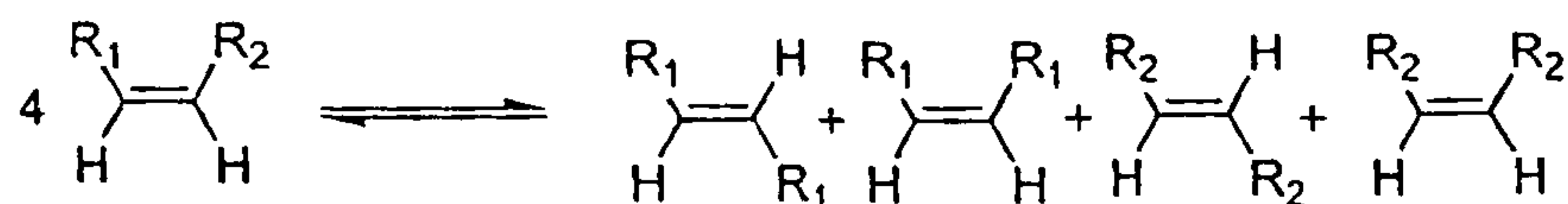
5 Arrière-plan technologique

La réaction de métathèse des oléfines est une réaction bien connue de la chimie organique. Cette réaction, qui s'effectue en présence d'un système catalytique approprié, consiste en l'échange de groupes alkylidènes entre deux oléfines selon les équations suivantes :

- 10 1. Premier cas, dit de "métathèse croisée" ou "cross-metathesis" (c'est-à-dire de métathèse entre deux oléfines différentes) :



2. Second cas, dit de "self métathèse" ou "homométathèse" (c'est à dire de métathèse d'une molécule d'oléfine sur une molécule de la même oléfine):

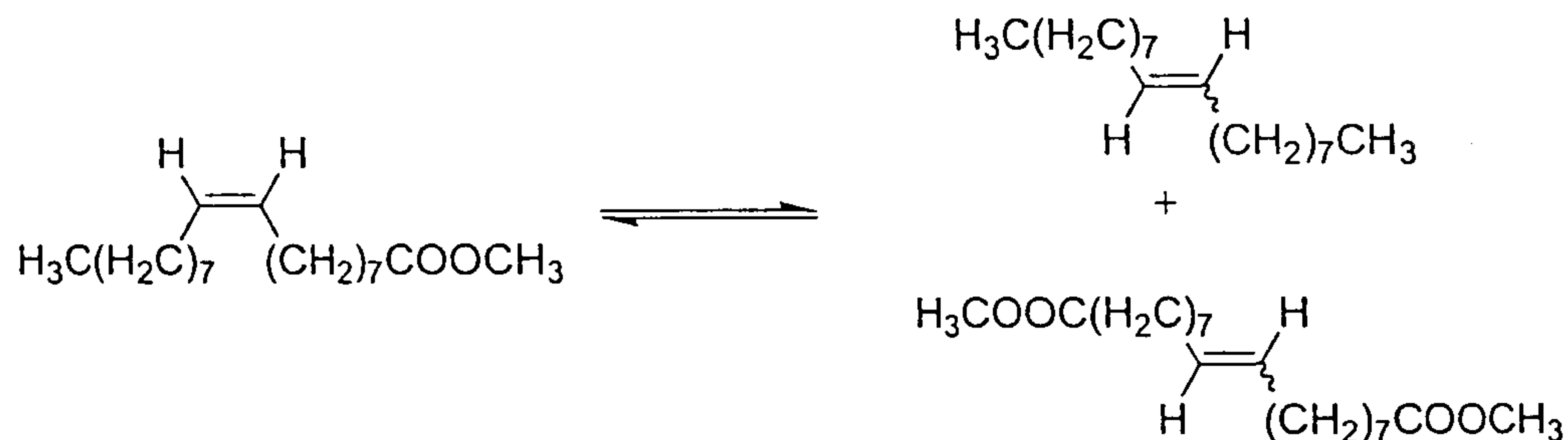


- 15 La réaction de métathèse des oléfines est une réaction équilibrée. Elle peut se produire en présence d'une grande variété de catalyseurs, le plus souvent à base de métaux de transition des groupes IVA à VIII, parmi lesquels le tungstène, le molybdène, le rhénium et le ruthénium, soit en phase homogène, soit en phase hétérogène. De nombreuses revues et ouvrages scientifiques traitent de cet aspect. On citera par exemple :

- 20
- K. J. Ivin and J. C. Mol dans "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", San Diego, Academic Press (1997) ;
 - "Handbook of Metathesis" R.H. Grubbs (Ed) Wiley-VCH, Weinheim (2003) ;
 - J. C. Mol "Industrial Applications of Olefin Metathesis" J. Mol. Catal. 213, 39 (2004) ;
- 25
- D. Séméril and P.H. Dixneuf, dans "Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and

Advanced Material Applications" Y. Imamoglu and L. Bencze (Eds) Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (2003) 1-21.

Si l'oléfine est un ester d'acide gras insaturé, représenté par exemple par l'oléate de méthyle, la réaction conduit à l'obtention d'une oléfine et d'un diester insaturé. La réaction peut s'écrire :



Cette réaction est potentiellement d'un grand intérêt, car elle permet d'envisager la fabrication à partir d'une matière première pour l'essentiel d'origine végétale ou animale, donc renouvelable, des produits tels qu'un diester insaturé et qu'une oléfine longue. Dans le cas particulier envisagé, le diester insaturé est le diester méthylique de l'acide octadéc-9-ène-1,18-dioïque, qui possède des potentialités pour la fabrication de certains polymères (polyesters, polyamides), et l'oléfine longue est l'octadéc-9-ène, qui peut être dimérisé et hydrogéné pour conduire au 10,11-dioctyleicosane qui possède des propriétés intéressantes en tant que lubrifiant.

Cette réaction d'homométathèse appliquée à des esters d'acides gras a été reportée dans de nombreuses publications ou revues scientifiques. À titre d'exemples, on peut citer, parmi les références les plus récentes :

- "Application of Olefin Metathesis in Oleochemistry: an Example of Green Chemistry" par J. C. Mol, Green Chemistry, 4, 5-13 (2002) ;
- "The Metathesis of Polyunsaturated Fatty Esters Using the Homogeneous $W(O-2,6-C_6H_3X_2)_2Cl_4/Me_4Sn$ Catalytic Systems" par B.B. Marvey et coll. J. Mol. Catal. 213, 151-157 (2004) ;
- "Technological and Economical Aspects of the Metathesis of Unsaturated Esters" par M. Sibeijn et coll. JAOCS, 71, 6 (1994) ;
- "Polymer and Surfactants on the Basis of Renewable Resources" par S. Warwel et coll. Chemosphere 43, 39-48 (2001) ;
- "Catalysis Metathesis of Unsaturated Fatty Acid Esters and Oils" par J.C. Mol, Topics in Catalysis, 27, 1, (2004).

Différents types de catalyseurs ont été décrits pour réaliser une telle transformation. Les premiers systèmes sont homogènes, à base de tungstène et de

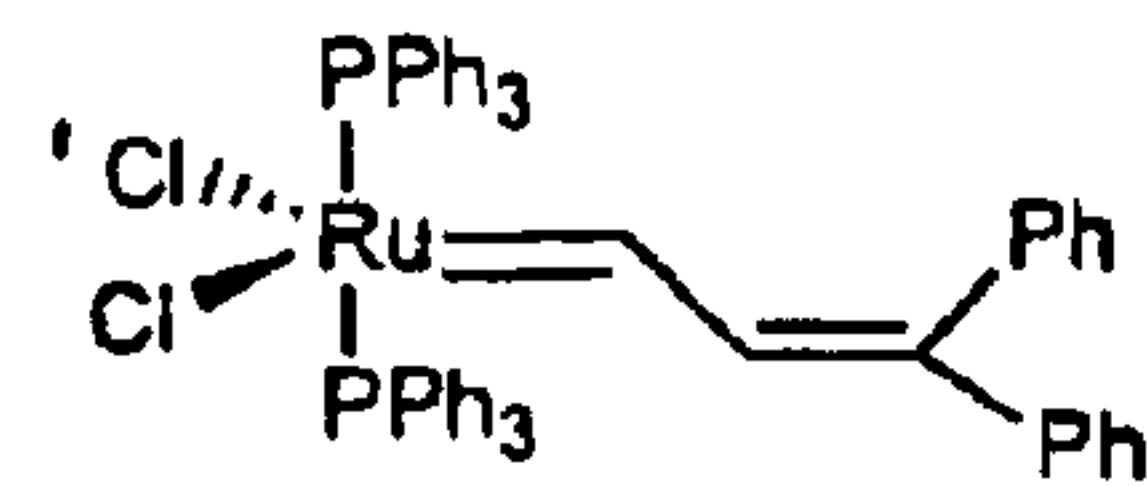
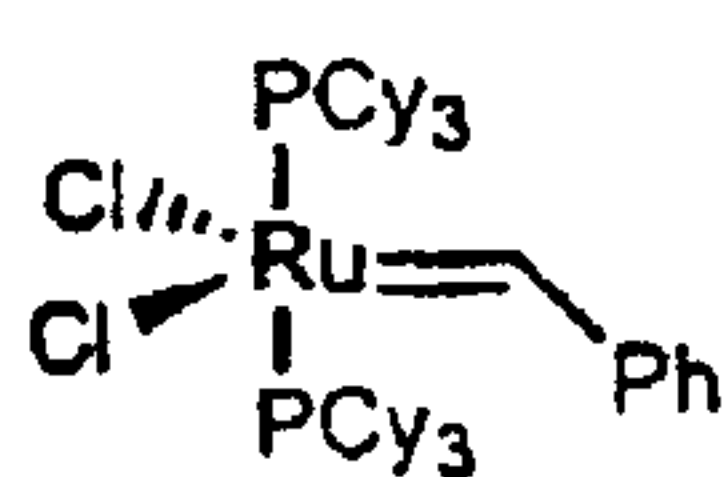
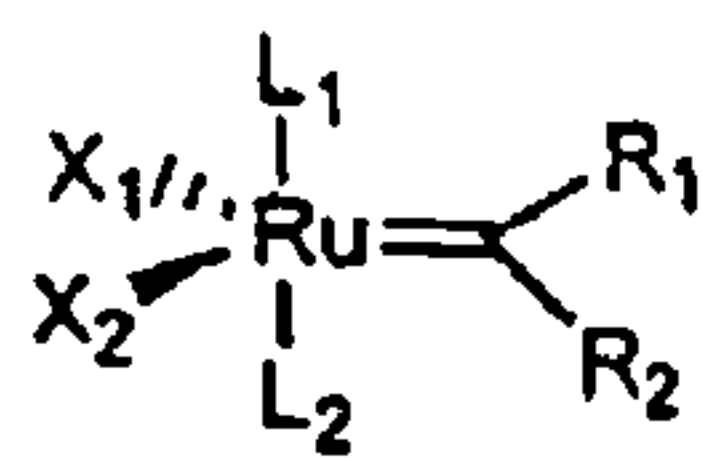
tétraalkylétains, par exemple $WCl_6/SnMe_4$. Puis les systèmes sont hétérogènes à base de rhénium activé par des tétraalkylétains. Cependant, ces systèmes ont l'inconvénient de mettre en œuvre des co-catalyseurs, en général à base d'étain qui peuvent contaminer les produits de la réaction. Plus récemment, les systèmes homogènes "bien définis", n'utilisant pas de co-catalyseur, et à base de métal-carbènes ($M=C$) ont été décrits, le métal étant le tungstène ou le molybdène. Cependant, la principale difficulté rencontrée avec l'ensemble de ces systèmes reste leur faible compatibilité avec les groupes fonctionnels tels que les acides ou les esters tels que ceux présents dans les huiles végétales. Cela entraîne en général une faible activité et une désactivation rapide de ces systèmes catalytiques.

Les complexes à base de ruthénium s'avèrent rapidement très intéressants en raison de leur tolérance vis-à-vis d'une large gamme de groupes fonctionnels. Cette propriété, couplée avec une activité souvent élevée, explique leur développement important dans le domaine de la synthèse des polymères et pour la synthèse organique.

Leur utilisation pour catalyser la métathèse des huiles végétales a été largement moins étudiée. On peut trouver néanmoins les références suivantes :

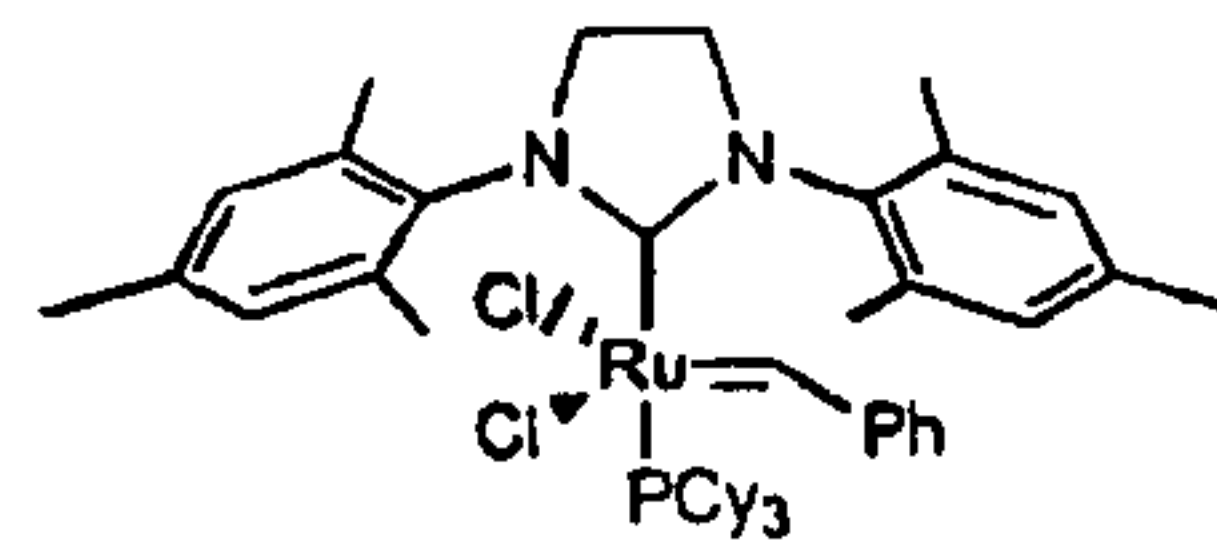
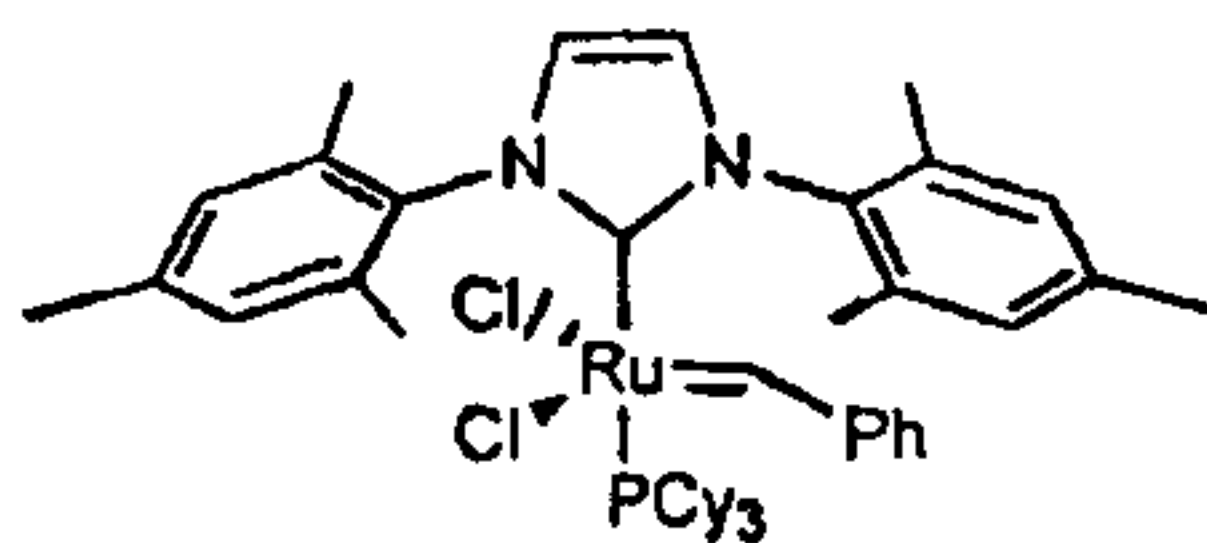
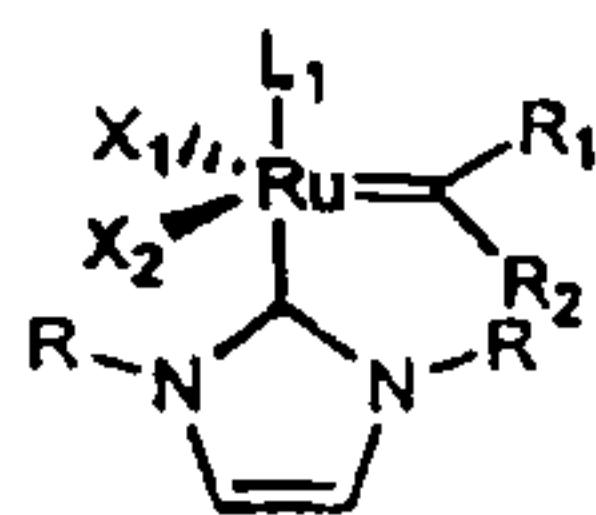
- La demande internationale WO-A-96/04289 (R. Grubbs et al.), qui décrit l'homométathèse de l'oléate de méthyle et de l'acide oléique avec des complexes de type 1 (Figure 1 ci-dessous). La réaction conduit à un mélange à l'équilibre comprenant une oléfine et un diester ou un diacide insaturés.
- La demande internationale WO-A-99/51344 (W. Herrmann et al.), le brevet US 6 635 768 (Herrmann et al.) et la demande de brevet US 2004/0095792A1 (Herrmann et al.), qui décrivent l'utilisation de complexes analogues de type 2 (Figure 1 ci-dessous) pour catalyser l'homométathèse de l'oléate de méthyle et la métathèse de l'oléate de méthyle avec l'octène-1. Ces derniers complexes peuvent être plus actifs mais montrent également une activité isomérisante de la double liaison.
- La demande internationale WO-A-02/076920 (Newman et al.) qui décrit la mise en œuvre de complexes du ruthénium de type 3 (voir schéma ci-dessous) en milieu homogène ou supporté sur polymères, par exemple de type polystyrène. La particularité de ces complexes par rapport aux précédents est qu'ils portent un ligand chélate. Il apparaît clairement que l'immobilisation du complexe sur un support solide diminue considérablement l'activité du système.

Complexes de type 1 : L1 et L2 sont des phosphines



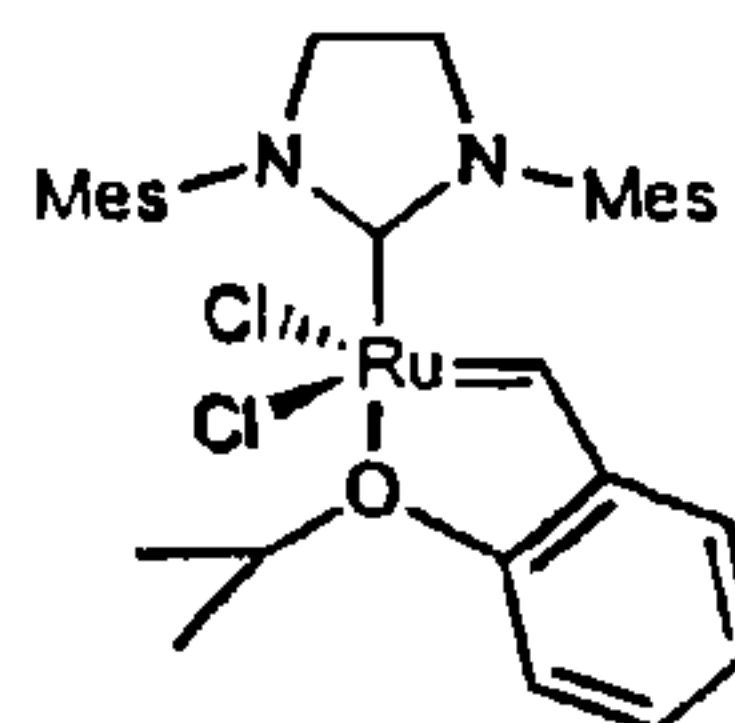
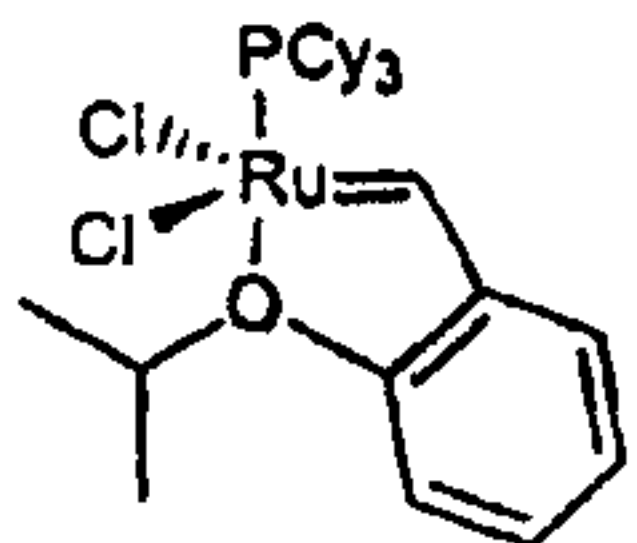
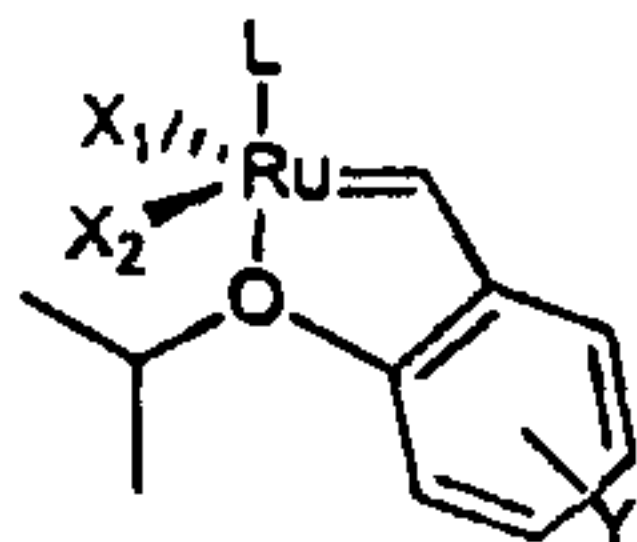
exemples de complexes de type 1

Complexes de type 2 : L1 ou L2 est un carbène hétérocyclique



exemples de complexes de type 2

Complexes de type 3



exemples de complexes de type 3

Ainsi, l'une des difficultés principales de ces systèmes à base de ruthénium est leur trop faible durée de vie. Leur mise en œuvre en phase homogène donne les complexes les plus actifs, mais pose le problème de la séparation des produits de la réaction et de leur recyclage.

Une approche intéressante consiste à immobiliser le catalyseur dans une phase liquide (solvant), de laquelle on peut aisément séparer les produits, soit par distillation, soit par décantation si les produits sont peu miscibles avec le solvant.

Les liquides ioniques non-aqueux de formule générale Q^+A^- s'avèrent être des solvants particulièrement intéressants pour cette application. Ils présentent une très faible tension de vapeur (ne distillent pas) et des propriétés physico-chimiques modulables en fonction de l'anion et du cation qui les composent (voir par exemple H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A, Chem.* 2002, vol. 182, p. 419).

L'immobilisation des catalyseurs à base de ruthénium dans les liquides ioniques a été décrite mais peu de littérature existe dans ce domaine. On peut citer par exemple le brevet EP-B-1 035 093. Cependant, les applications décrites ne concernent que des cas de métathèse par fermeture ou ouverture de cycle (RCM ou ROMP).

D'autre part, un des problèmes principaux de cette réaction d'homométathèse réside dans les rendements de conversion. Cette réaction étant une réaction équilibrée, le rendement maximal en produits obtenus est de 50 %. Une solution qui permettrait d'augmenter la conversion en déplaçant l'équilibre est donc particulièrement recherchée.

L'homométathèse des corps gras insaturés n'est pas décrite dans les liquides ioniques. Comme les variations d'enthalpie associées à ce type de réaction sont très faibles, le résultat à l'équilibre thermodynamique est proche d'une distribution statistique des groupements alkylidènes. Ainsi, pour l'homométathèse de l'oléate de méthyle, la composition du mélange à l'équilibre est proche de 50 % de produits de départ, de 25 % de l'oléfine longue en C18 et de 25 % de diester. En vue d'une application industrielle, il est donc nécessaire de recycler le réactif non converti après séparation des produits de la réaction.

Le développement d'un procédé d'homométathèse des corps gras insaturés économiquement viable implique donc :

- de mettre au point un catalyseur stable et peu isomérisant de la double liaison ;
- un procédé dans lequel l'oléfine longue co-produite durant la réaction soit sélectivement extraite du milieu réactionnel, ceci afin de permettre le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation de l'oléfine longue et du diester ou du diacide ;
- un procédé dans lequel le catalyseur est recyclable et réutilisable.

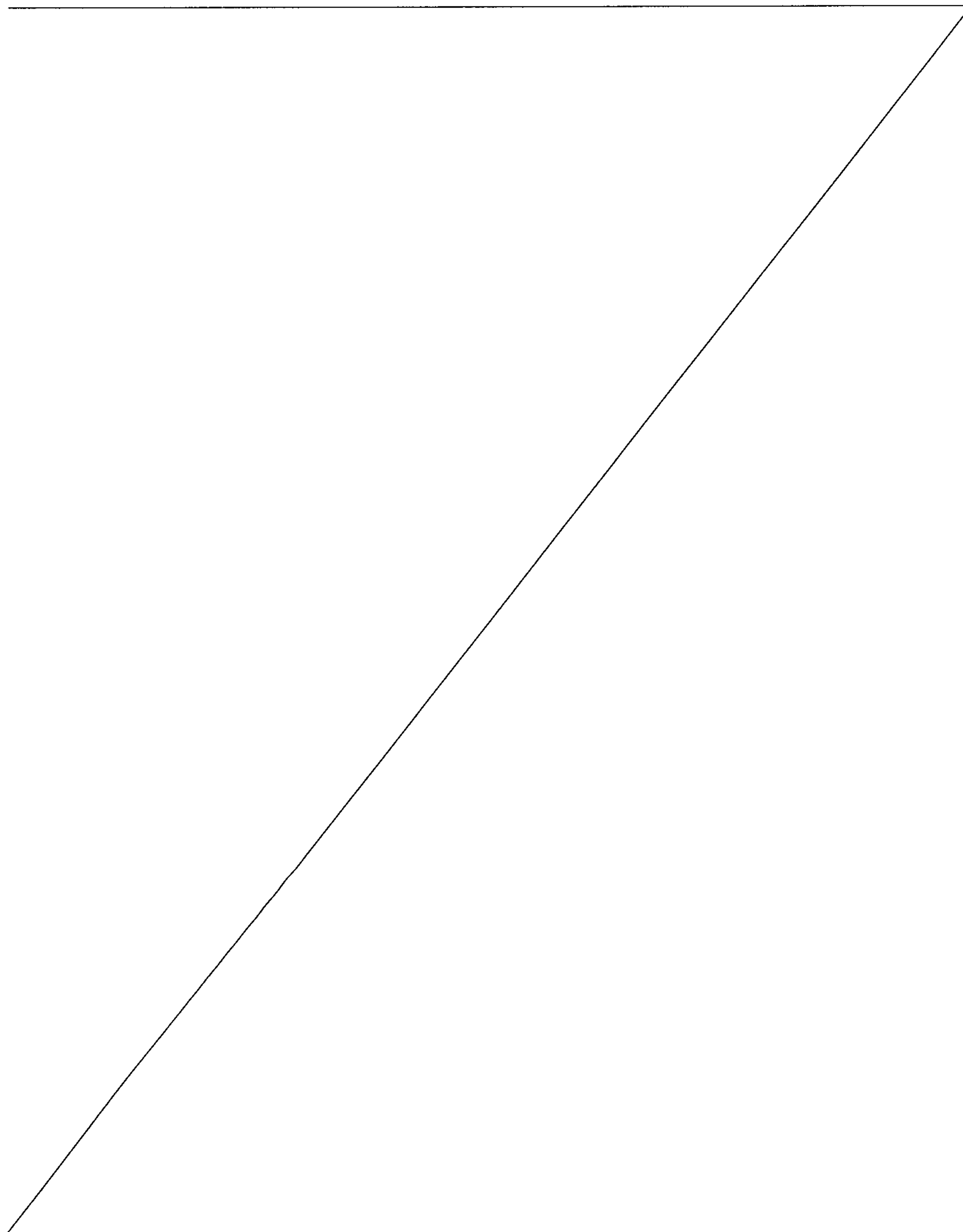
Objet de l'invention

L'invention a pour objet un procédé impliquant l'homométathèse de corps gras insaturés, en présence d'un catalyseur comprenant par exemple au moins un composé du ruthénium et en présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux.

L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé d'homométathèse de corps gras choisis parmi les esters de monoalcools des huiles de tournesol oléiques et des huiles de colza oléiques et les mélanges d'acides correspondants.

Plus particulièrement, l'invention telle que revendiquée a pour objet un procédé pour produire à la fois une fraction oléfinique et une composition de diesters ou de diacides caractérisé en ce que l'on soumet à une réaction d'homométathèse, au moins un corps gras comprenant au moins un monoacide carboxylique possédant de 12 à 22 atomes de carbone et comportant au moins une insaturation éthylénique ou un monoester d'un tel monoacide, en présence d'un catalyseur et en présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux.

Dans ce nouveau procédé, le catalyseur (par exemple à base de complexe du ruthénium) est immobilisé et stabilisé dans le liquide ionique non-aqueux, dans lequel les oléfines produites sont très peu miscibles. Celles-ci sont donc extraites, pendant la réaction, et dès leur formation, dans une deuxième phase.



Dans ce nouveau procédé, les produits de la réaction peuvent être séparés aisément du liquide ionique contenant le catalyseur soit par distillation du fait de la non-volatilité du liquide ionique, soit par décantation du fait de la faible solubilité des oléfines formées dans le liquide ionique. Le catalyseur reste immobilisé et stabilisé dans le liquide ionique. Ce dernier contenant le catalyseur peut être recyclé et réutilisé.

Ce procédé est utilisé pour obtenir des compositions particulières de produits, qui seront séparés en plusieurs fractions distinctes ayant chacune un usage différent.

Description détaillée de l'invention

La charge

Le procédé de métathèse de l'invention s'adresse à tout corps gras comprenant au moins un monoacide carboxylique ou un monoester possédant de 12 à 22 atomes de carbone et comportant au moins une insaturation éthylénique.

L'obtention d'acides gras, qui est bien connue de l'homme du métier, est le plus souvent réalisée par hydrolyse en milieu acide sur des huiles ou des graisses.

Les esters d'acides gras peuvent être obtenus soit par estérification des acides gras ou par transestérification directe des huiles (ou triglycérides) avec un composé aliphatique saturé monohydroxylé, comme par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol ou plus généralement tout monoalcool renfermant de 1 à 8 atomes de carbone.

Les acides gras sont les composants majoritaires des huiles d'origines végétale ou animale. Ils sont rarement obtenus purs à l'état naturel et sont toujours constitués de mélanges de plusieurs acides gras.

Les principaux acides gras monoinsaturés que l'on rencontre naturellement dans les huiles sont souvent porteurs de l'insaturation sous forme cis et en position $\Delta 9$ [position de l'insaturation comptée à partir du groupement carboxylique].

Dans cette famille, on rencontre par exemple : l'acide lauroléique (acide dodécène-9c oïque), l'acide myristoléique (acide tétradécène-9c oïque), l'acide palmitoléique (acide hexadécène-9c oïque), l'acide oléique (acide octadécène-9c oïque), l'acide gadoléique (acide eicosène-9c oïque), l'acide cétoléique (acide docosène-9c oïque).

On trouve également, à l'état naturel, des isomères de position de l'insaturation de l'acide oléique comme l'acide cis-vaccénique (acide octadécène-11c oïque) ainsi que l'acide pétrosélinique (acide octadécène 6c oïque), d'autres acides gras où l'insaturation est en (n-9), [position de l'insaturation comptée à partir du groupement méthyl terminal de

la chaîne grasse], comme par exemple, l'acide hypogéïque (acide hexadécèn-7c oïque), l'acide gondoïque (acide eicosèn-11c oïque), l'acide érucique (acide docosèn-13c oïque), l'acide nervonique (acide tétracosèn-15c oïque).

La plupart de ces acides sont des composés mineurs de certaines huiles ou
5 présents à des teneurs plus élevées dans des graines de plantes dont la culture reste confidentielle ou très limitée.

On trouve également à l'état naturel des isomères trans d'acides gras monoinsaturés. On peut citer l'acide vaccénique (acide octadécèn-11t oïque).

L'hydrogénation partielle de corps gras polyinsaturés s'accompagne toujours
10 d'isomérisations cis-trans. Ces isomérisations peuvent affectées également toutes les monooléfines présentes. On peut citer en particulier l'acide élaidique (9t) et brassidique (13t) qui sont respectivement les isomères trans de l'acide oléique et de l'acide érucique.

Il n'existe pas à l'état naturel d'acide monoinsaturé à double liaison terminale. Cependant, l'acide undécylénique (acide undécèn-10 oïque), qui résulte du craquage de
15 l'acide ricinoléique, qui est un produit industriel entrant dans la synthèse du nylon-11 (Rilsan®) peut être un intermédiaire intéressant en homométathèse, car de grande pureté, et susceptible de donner majoritairement, sous la forme ester méthylique, un diester monoinsaturé en C20 et de l'éthylène.

On peut également citer les acides gras à fonctions secondaires oxygénées, avec
20 principalement des fonctions alcools, dont le principal est l'acide ricinoléique (acide hydroxy-12L octadécèn-9c oïque), constituant principal de l'huile de ricin.

Après homométathèse, dans ce cas, il n'y a plus de monooléfines fabriquées mais un diol oléfinique en C18 avec du diester monoinsaturé en C20.

Comme il n'existe pas dans la nature de corps gras d'origine végétale ou animale
25 dont les chaînes grasses seraient exclusivement constituées de chaînes oléiques, l'obtention d'un ester de l'acide oléique pur nécessite donc de recourir à une opération de séparation et de purification faisant le plus souvent appel à la distillation ou à la cristallisation dans des conditions difficiles et donc coûteuses.

Il existe aujourd'hui des huiles dites "oléiques" issues de variétés de tournesol et
30 de colza. Les teneurs en acide oléique dépassent souvent 80 %. Par contre la teneur en acide linoléique (acide octadécadièn-9c12c oïque) peut atteindre 10 à 12 % et pénaliser la qualité des produits résultant de la réaction d'homométathèse en fabriquant un nombre important d'isomères de diacides et de composés mono- et polyoléfiniques.

Une autre variante permettant d'obtenir des matières premières enrichies en acides gras monoinsaturés de type oléique est l'hydrogénation sélective de mélanges d'acide gras contenant des acides polyinsaturés en C18. Dans ce cas, le produit obtenu est composé d'isomères trans et d'isomères de position de la double liaison. Pour une chaîne grasse diénique, cas de l'acide linoléique (acide octadécadiène-9c,12c oïque), on obtient, après une étape d'hydrogénation contrôlée, un mélange d'isomères cis et trans et d'isomères de positions (Δ 9, 10, 11 et 12).

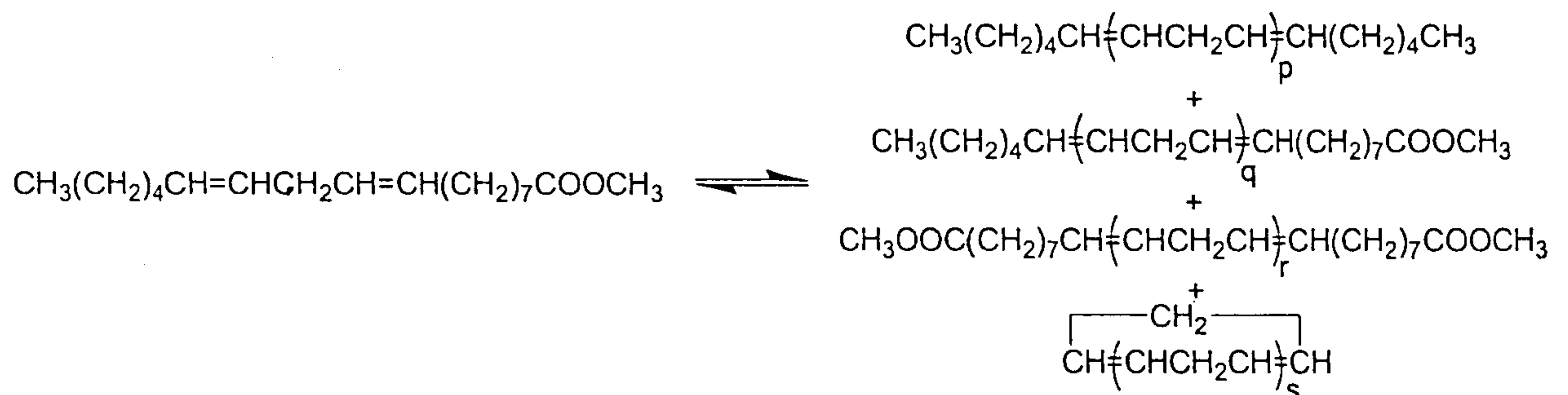
L'hydrogénation sélective de certains corps gras pourrait donc permettre d'enrichir la teneur en chaînes grasses oléiques de certains mélanges d'acides gras et d'élargir ainsi la gamme des matières premières susceptibles d'être utilisées en homométathèse.

Par exemple, l'hydrogénation sélective d'huiles de tournesol oléique ou de colza non oléique, dont la distribution en acides gras est la suivante: acide palmitique (5 %), stéarique (2 %), oléique (59 %), linoléique (21 %), linolénique (9 %) et acides gras supérieurs en C20 et C22 (3 %), permettrait d'atteindre une composition en chaînes grasses monoinsaturées proche des 90 %, le complément étant principalement des chaînes saturées. Dans ce cas, à partir de cette matière première modifiée chimiquement, la réaction d'homométathèse conduirait principalement à la formation de deux produits, l'octadéc-9-ène et le diester (l'ester méthylique de l'acide octadéc-9-ène-1,18 dioïque).

La matière première la plus adaptée au procédé de l'invention devra donc être particulièrement riche en acide oléique ou en ses isomères, chaînes grasses porteuses d'une seule insaturation, de façon à obtenir majoritairement un mélange riche en diester de l'acide octadéc-9-ène-1,18 dioïque et en octadéc-9-ène.



Si l'oléfine est un ester d'acide gras di-insaturé, tel qu'un ester méthylique de l'acide linoléique, la réaction de métathèse conduirait à des mono- ou poly-oléfines, des mono-esters mono- ou poly-insaturés et des diesters mono- ou poly-insaturés. La réaction peut s'écrire :



On pourrait appliquer les mêmes réactions à toutes les chaînes insaturées d'acides gras connues, par exemple les chaînes d'acide tri-insaturées de type linolénique. Le nombre de produits potentiellement possibles sera d'autant plus important que le nombre d'insaturations portées par la chaîne sera élevé.

Si l'on applique cette réaction de métathèse, non plus à une chaîne unique d'acide gras, par exemple oléique ou linoléique comme précédemment, mais à un mélange de ces chaînes d'acides gras, comme c'est le cas dans la réalité lorsque l'on a affaire à des produits d'origine végétale ou animale, on obtiendra un mélange des produits issus de l'homométathèse de chacune des chaînes grasses et de la métathèse croisée des chaînes grasses entre elles.

Dans tous les cas, les esters ou acides gras saturés présents dans les mélanges de chaînes grasses issues d'huiles de tournesol oléique et de colza oléique ne sont pas réactifs dans la réaction de métathèse et sont retrouvés à la fin de l'opération.

La nature des produits obtenus, ainsi que leur quantité dépendront donc de la composition en acides gras (nature et abondance) de la matière première grasse utilisée.

Exemples de produits fabriqués en homométathèse sur base d'esters méthyliques d'huile de tournesol oléique.

La composition de l'ester méthylique de l'huile de tournesol oléique est la suivante:

- | | | |
|----|--------------------------|-----------------------|
| 20 | - palmitate de méthyle : | C16:0 = 3 % en masse |
| | - stéarate de méthyle : | C18:0 = 4 % en masse |
| | - oléate de méthyle : | C18:1 = 83 % en masse |
| | - linoléate de méthyle : | C18:2 = 10 % en masse |

On peut classer les produits formés en 1^{ère} réaction en quatre familles distinctes :

- | | |
|----|---|
| 25 | - les monooléfines, |
| | - les polyoléfines, |
| | - les monoesters et diesters insaturés et |
| | - les esters saturés. |

L'octadéc-9-ène, le dodéc-6-ène, le pentadéc-6-9-diène, l'octadec-6,9-diène et l'octadéc-6,9,12-triène sont les premières molécules d'oléfines formées. Elles peuvent réagir à leur tour sur elles-mêmes et sur l'ester méthylique mono- et di-insaturé qui n'a pas réagi pour donner d'autres molécules oléfiniques comme par exemple le tétracos-
 5 6,9,12,15,18-pentaène, l'uneicos-6,9,12,15-tétraène, l'uneicos-9,12,15, triène, etc.

Le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape de séparation des oléfines par évaporation. En effet, on peut aisément séparer par distillation les monooléfines et les polyoléfines, comme par exemple le dodéc-6-ène, l'octadéc-9-ène, le pentadéc-6,9-diène, l'octadec-6,9-diène et l'octadéc-6,9,12,triène, du milieu réactionnel.
 10 La température d'ébullition des oléfines en C18 étant inférieure de 34°C par rapport à celle des esters méthyliques de l'acide oléique n'ayant pas réagi ou à celle des diesters en C18 fabriqués.

Dans le procédé selon la présente invention, on peut ensuite soumettre le mélange d'oléfines isolé précédemment à une distillation sélective permettant de séparer
 15 le dodéc-6-ène, l'octadéc-9-ène, le pentadéc-6,9-diène, l'octadec-6,9-diène et l'octadéc-6,9,12-triène.

Les oléfines possédant plus de 18 atomes de carbone ne pourront être séparées par cette technique étant donné leur point d'ébullition trop proche de celui des esters oléiques, des acides gras saturés et des diesters fabriqués.

20 Après évaporation de la fraction oléfinique (mono- et dioléfines), le reste du milieu réactionnel peut être de nouveau mis en réaction pour convertir les esters oléiques ou linoléiques susceptibles de réagir en homométhathèse. Rappelons que les structures saturées d'esters d'acide gras ne sont pas concernées par la réaction de métathèse.

Le liquide ionique

25 Le solvant ionique non-aqueux est choisi dans le groupe formé par les sels liquides qui ont pour formule générale Q^+A^- dans laquelle Q^+ représente un ammonium quaternaire, un phosphonium quaternaire, un guanidinium quaternaire et/ou un sulfonium quaternaire et A^- représente tout anion susceptible de former un sel liquide à basse température, c'est-à-dire en dessous de 90°C et avantageusement d'au plus 85°C, et de
 30 préférence en dessous de 50°C.

Les anions A^- sont de préférence choisis parmi les anions halogénures, nitrate, sulfate, alkylsulfates, phosphate, alkylphosphates, acétate, halogénoacétates, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, trifluoro-tris-(pentafluoroéthyl)phosphate, hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates (par exemple le méthylsulfonate),

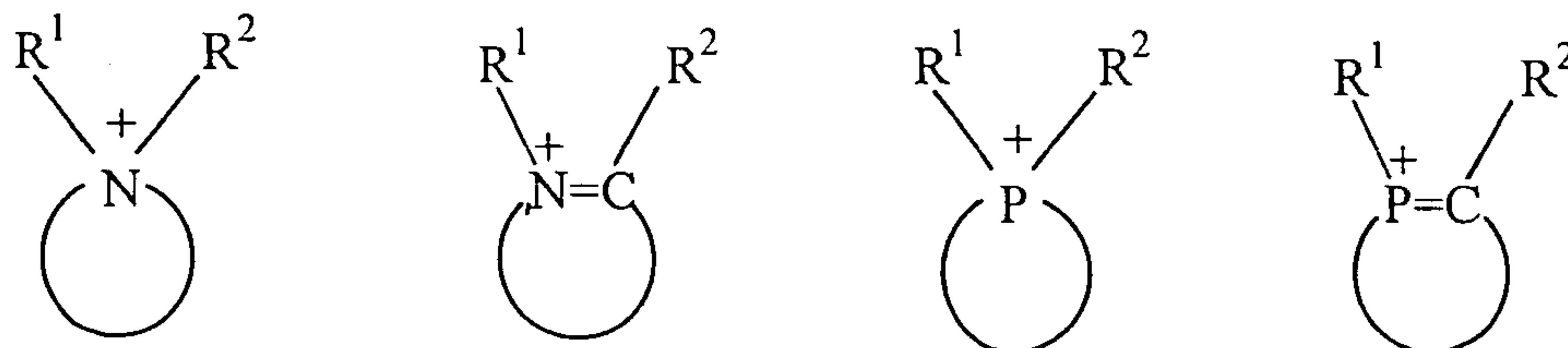
perfluoroalkylsulfonates (par exemple le trifluorométhylsulfonate), bis(perfluoroalkylsulfonyl) amidures (par exemple l'amidure de bis trifluorométhylsulfonyle de formule $N(CF_3SO_2)_2^-$), le méthylure de tris-trifluorométhylsulfonyle de formule $C(CF_3SO_2)_3^-$, le méthylure de bis-trifluorométhylsulfonyle de formule $HC(CF_3SO_2)_3^-$, arènesulfonates, éventuellement substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles, l'anion tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués, tétra-(trifluoroacétoxy)-borate, bis-(oxalato)-borate, dicyanamide, tricyano-méthylure, ainsi que l'anion tétrachloroaluminate, ou les anions chlorozincates.

Dans les formules ci-après, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 représentent l'hydrogène (à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^4+$), de préférence un seul substituant représentant l'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non-saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 peuvent également représenter des radicaux hydrocarbyles portant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR'R''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R'$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ dans lesquelles R , R' et R'' , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

Les cations Q^+ ammonium et/ou phosphonium quaternaires répondent de préférence à l'une des formules générales $NR^1R^2R^3R^4+$ et $PR^1R^2R^3R^4+$, ou à l'une des formules générales $R^1R^2N=CR^3R^4+$ et $R^1R^2P=CR^3R^4+$ dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

Les cations ammonium et/ou phosphonium quaternaires peuvent également être dérivés d'hétérocycles azotés et/ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote et/ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, de préférence de 5 à 6 atomes, et R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

Le cation ammonium ou phosphonium quaternaire peut en outre répondre à l'une des formules générales :



dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment, et R^7 représente un radical alkylène ou phénylène.

Parmi les groupements R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , on mentionnera les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle primaire, butyle secondaire, butyle tertiaire, amyle, phényle ou benzyle ; R^7 pourra être un groupement méthylène, éthylène, propylène ou phénylène.

De manière préférée, le cation ammonium et/ou phosphonium quaternaire Q^+ est choisi dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le cation (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le cation (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le diéthylpyrazolium, le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, le N-butyl-N-méthylmorpholinium, le triméthylphénylammonium, le tétrabutylphosphonium et le tributyl-tétradécylphosphonium.

Les cations sulfonium quaternaires et guanidinium quaternaires répondent de préférence à l'une des formules générales :



où R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

A titre d'exemples de sels utilisables selon l'invention, on peut citer le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le tétrafluoroborate de butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le tétrafluoroborate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluoroantimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le triflate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium et le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de N-butyl-N-méthylmorpholinium. Ces sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Les catalyseurs

Les catalyseurs utilisés dans le procédé de l'invention pour effectuer la réaction de métathèse des corps gras insaturés avec de l'éthylène en excès peuvent consister en tout

catalyseur connu de métathèse et en particulier des catalyseurs comprenant au moins un composé du ruthénium.

Les catalyseurs au ruthénium sont choisis de préférence parmi les catalyseurs chargés ou non chargés de formule générale :

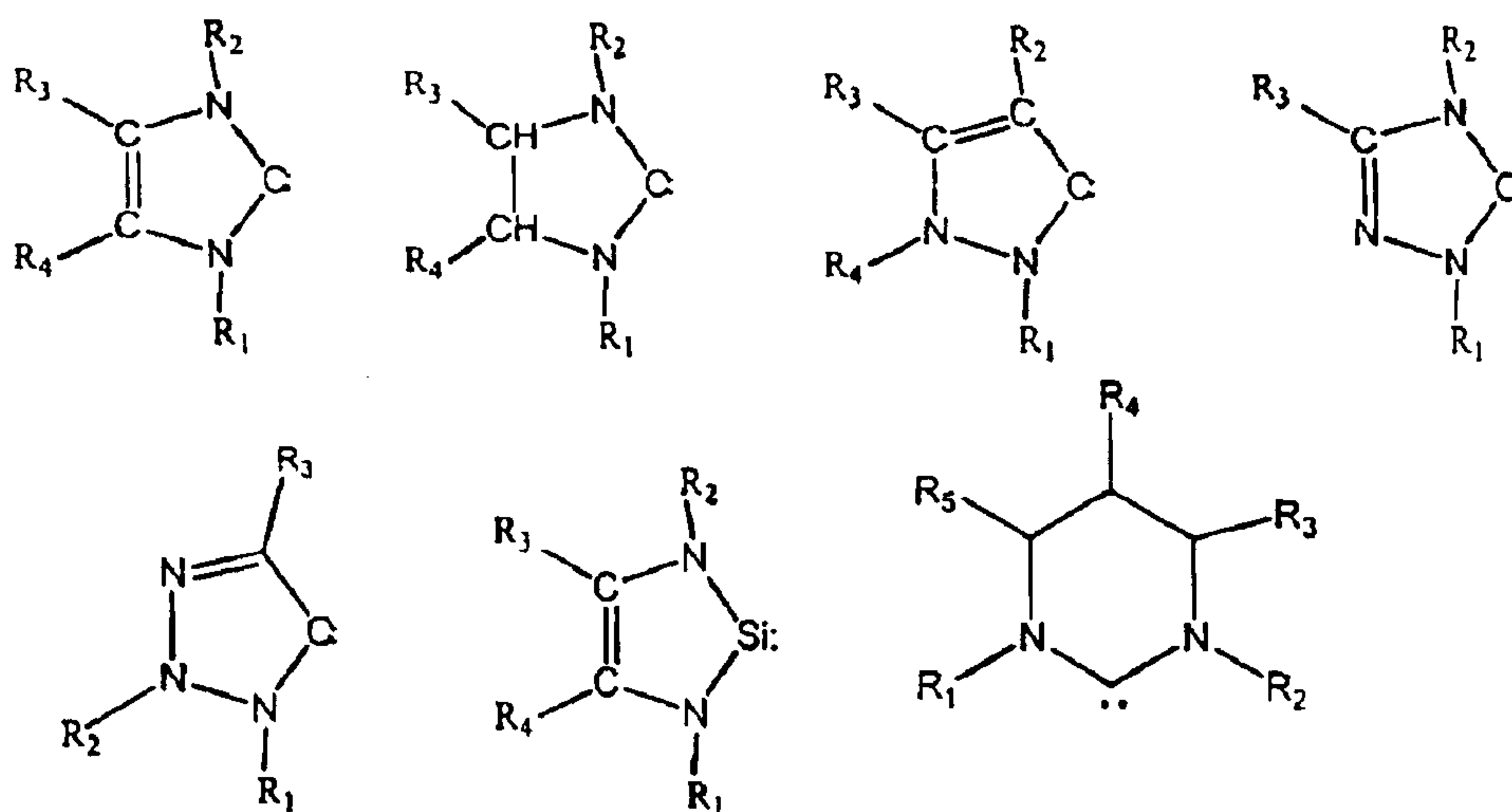


dans laquelle :

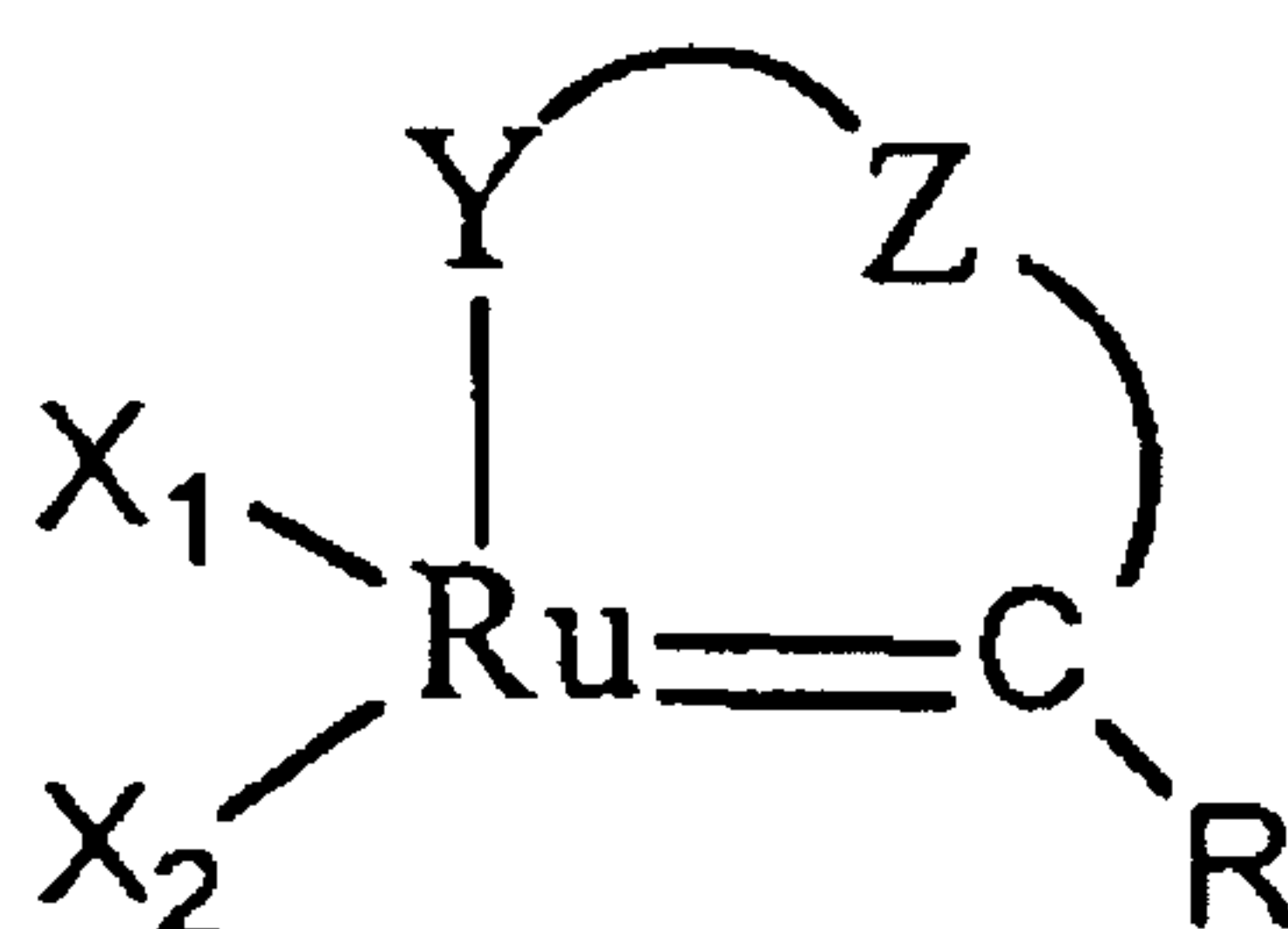
- a, b, c, d sont des nombres entiers avec a et b égaux à 0, 1 ou 2 ; c et d égaux à 0, 1, 2, 3 ou 4 ;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, représentent chacun un ligand mono- ou multi-chélatant, chargé ou non ; à titre d'exemples, on pourra citer les halogénures, le sulfate, le carbonate, les carboxylates, les alcoolates, les phénates, les amidures, le tosylate, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate, le bis-triflylamidure, le tétraphénylborate et ses dérivés.

X_1 ou X_2 peuvent être liés à L_1 ou L_2 ou au "carbène C" de façon à former un ligand bidenté (ou chélate) sur le ruthénium ; et

- L_1 et L_2 , identiques ou différents, sont des ligands donneurs d'électrons tels que : phosphine, phosphite, phosphonite, phosphinite, arsine, stilbine, une oléfine ou un aromatique, un composé carbonylé, un ether, un alcool, une amine, une pyridine ou dérivé, une imine, un thioéthers, ou un carbène hétérocyclique qui répond par exemple à l'une des formules générales du schéma suivant, dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène, un groupe hydrocarboné, aliphatique, saturé ou insaturé, ou aromatique, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.



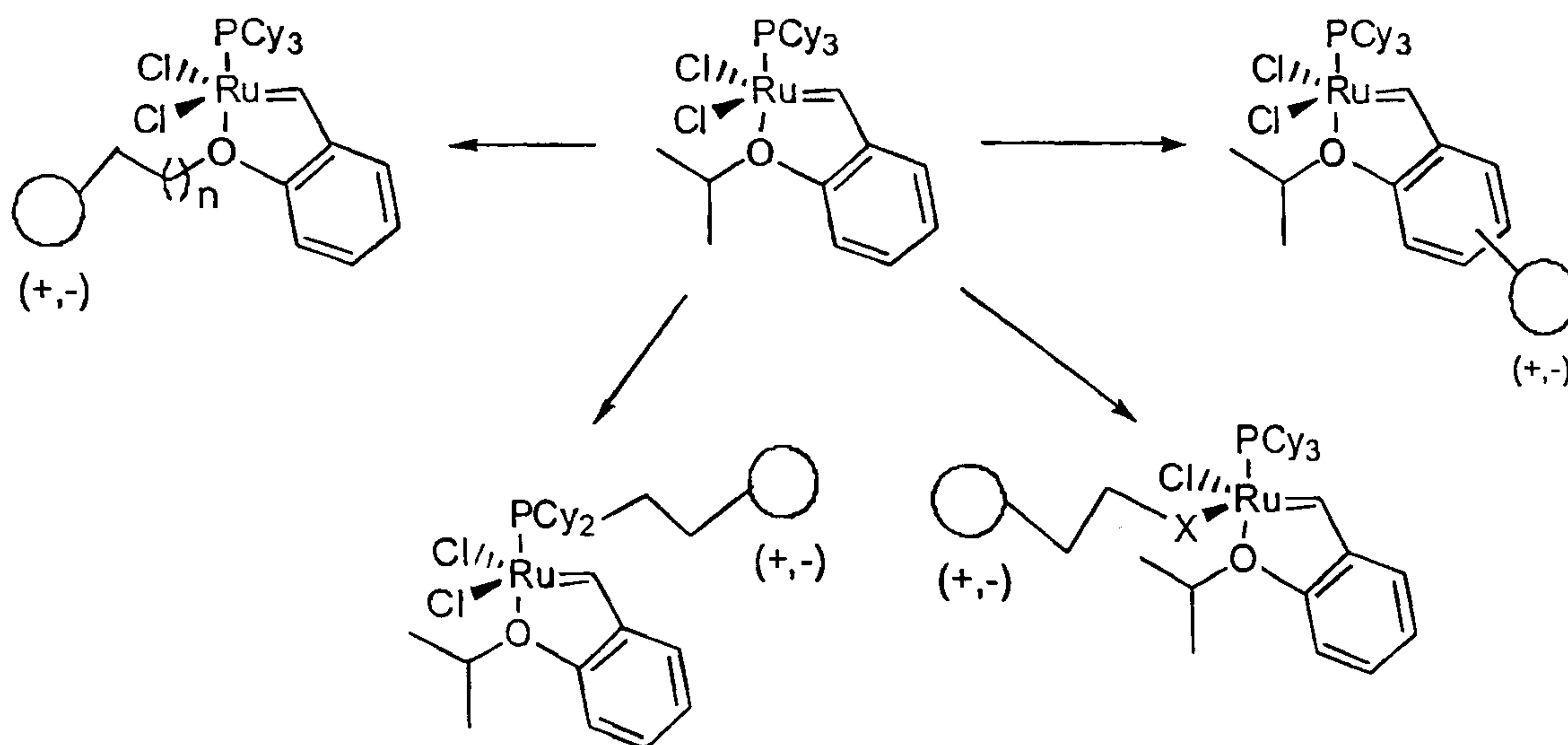
L1 ou L2 peuvent être liés au « carbène C » de façon à former un ligand bidenté ou chélaté, comme indiqué dans la formule ci-dessous dans laquelle Z représente un biradical hydrocarboné, aliphatique, cyclique ou non, saturé ou insaturé, ou aromatique, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; Y est un hétéroélément tel que l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore.



Le "carbène C" pourra être représenté par la formule générale : $C(R_1)(R_2)$ pour laquelle R_1 et R_2 sont identiques ou différents tels que l'hydrogène ou tout groupe hydrocarbonyle, saturé ou insaturé, cyclique, branché ou linéaire, ou aromatique. A titre d'exemples, on pourra citer les complexes du ruthénium alkylidènes, ou cumulènes, tels que les vinylidènes $Ru=C=CHR$ ou allénylidènes $Ru=C=C=CR_1R_2$ ou indénylidènes.

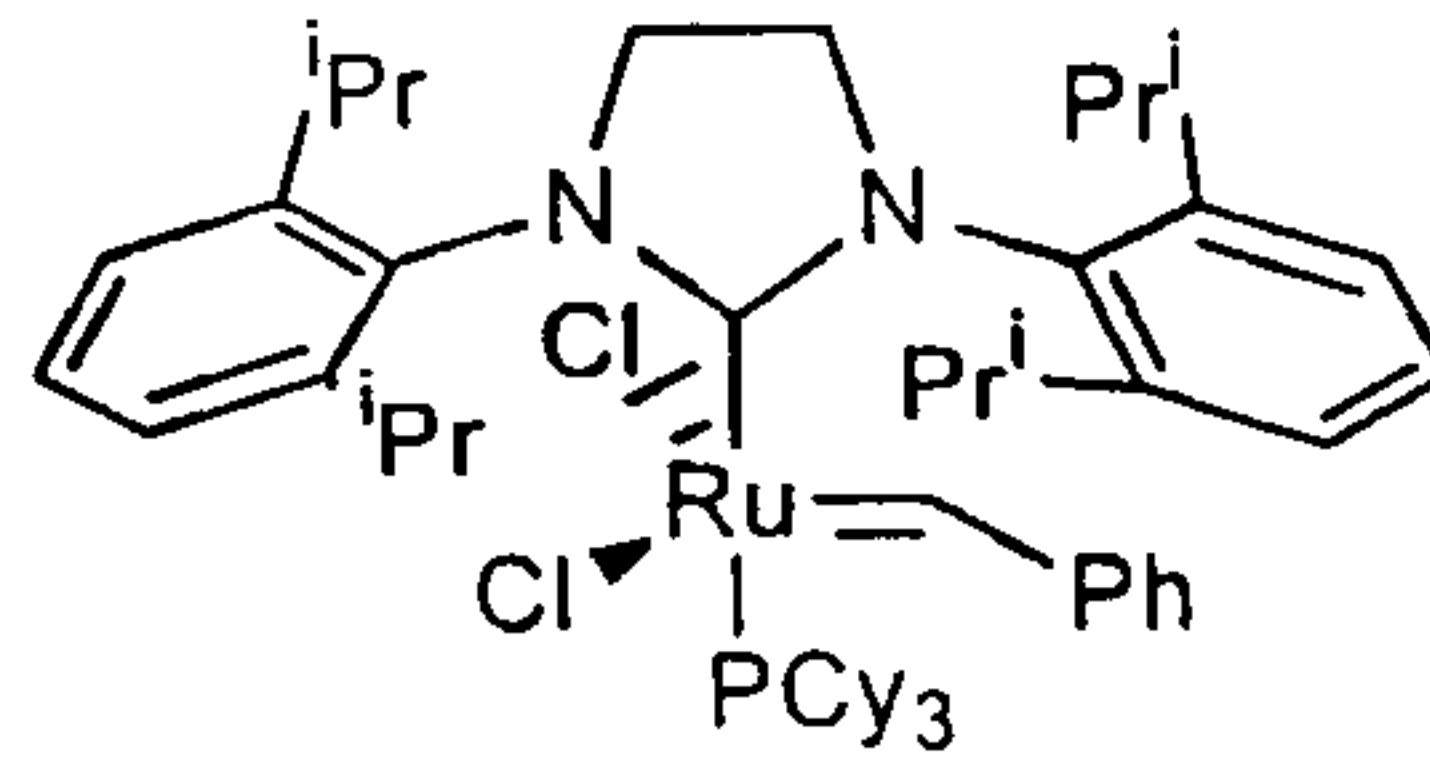
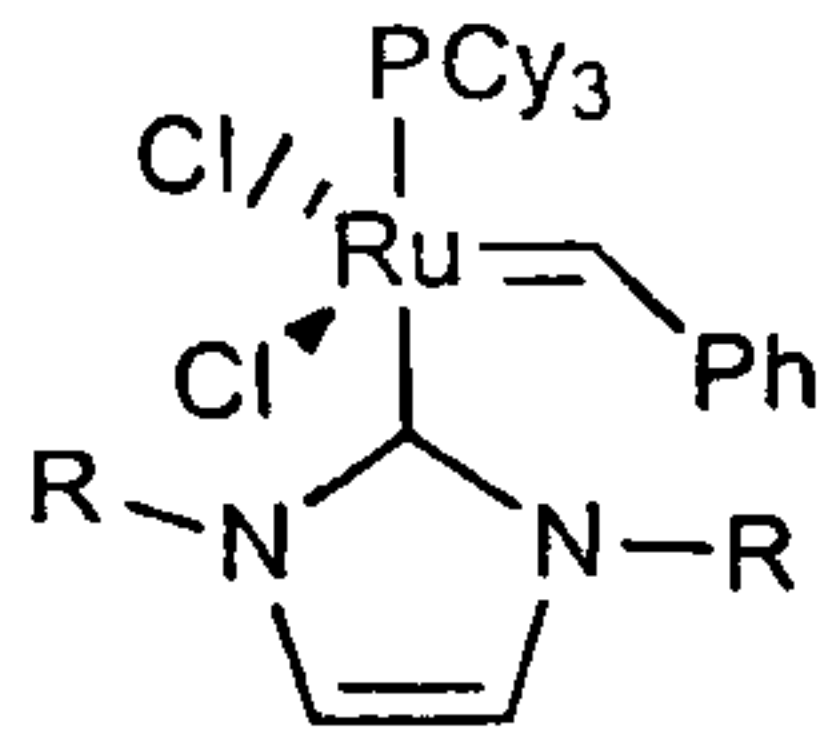
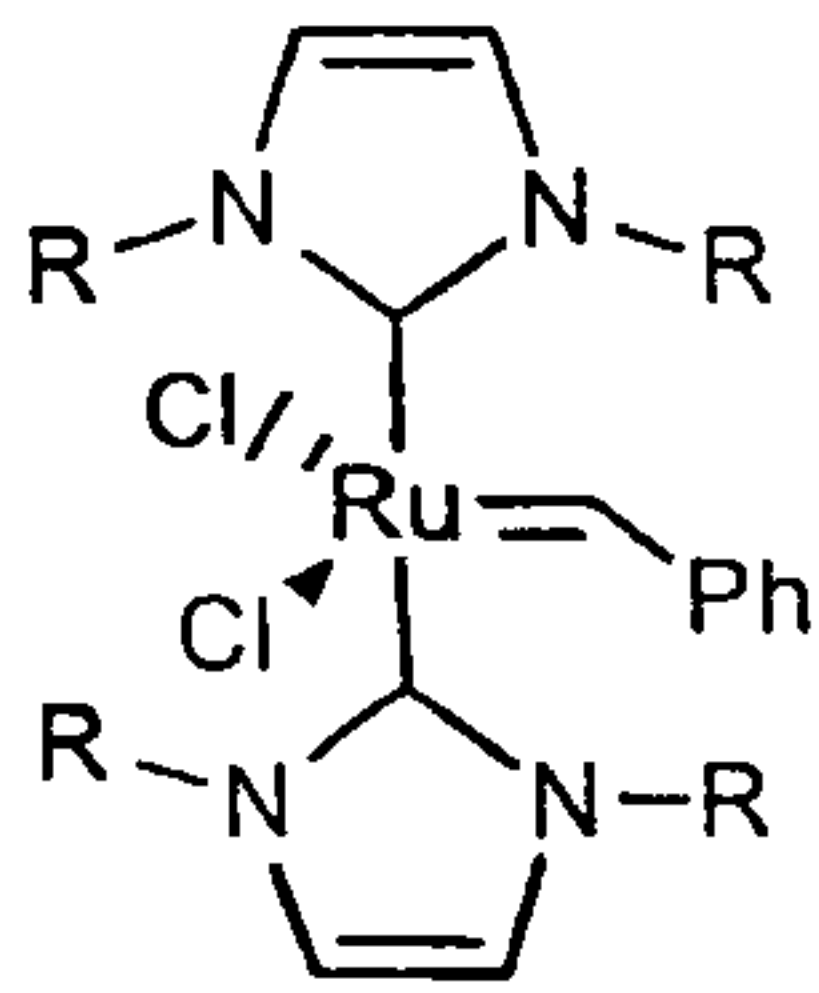
Un groupe fonctionnel permettant d'améliorer la rétention du complexe du ruthénium dans le liquide ionique peut être greffé sur au moins l'un des ligands X_1 , X_2 , L_1 , L_2 , ou sur le carbène C. Ce groupe fonctionnel peut être chargé ou non chargé, tel que de préférence un ester, un éther, un thiol, un acide, un alcool, une amine, un hétérocycle azoté, un sulfonate, un carboxylate, un ammonium quaternaire, un guanidinium, un phosphonium quaternaire, un pyridinium, un imidazolium, un morpholinium ou un sulfonium.

Exemples de complexes fonctionnalisés : position possibles de la fonction

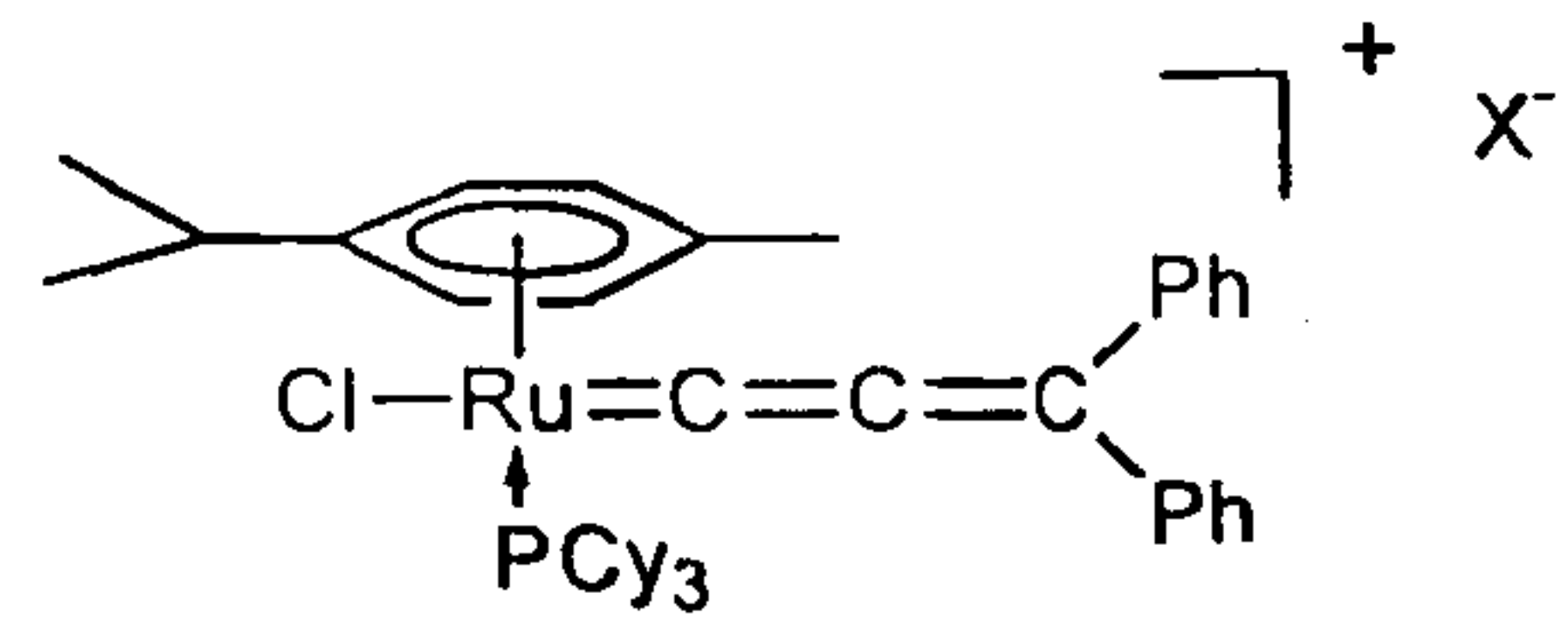
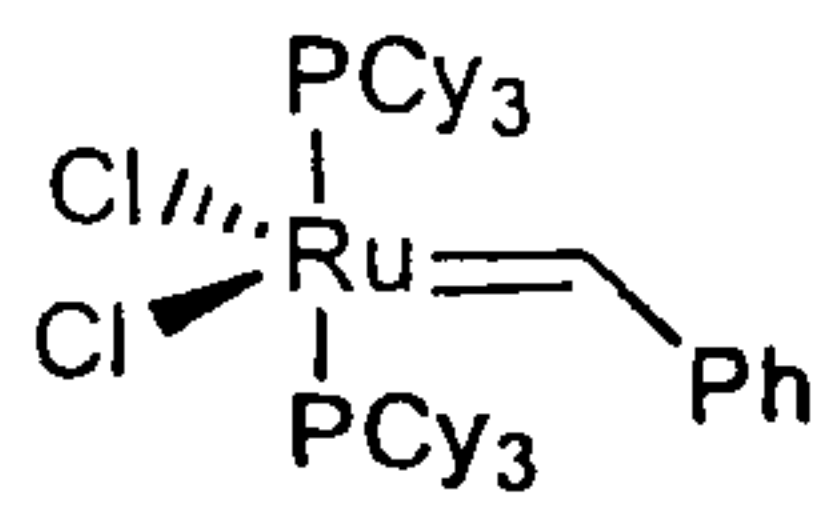
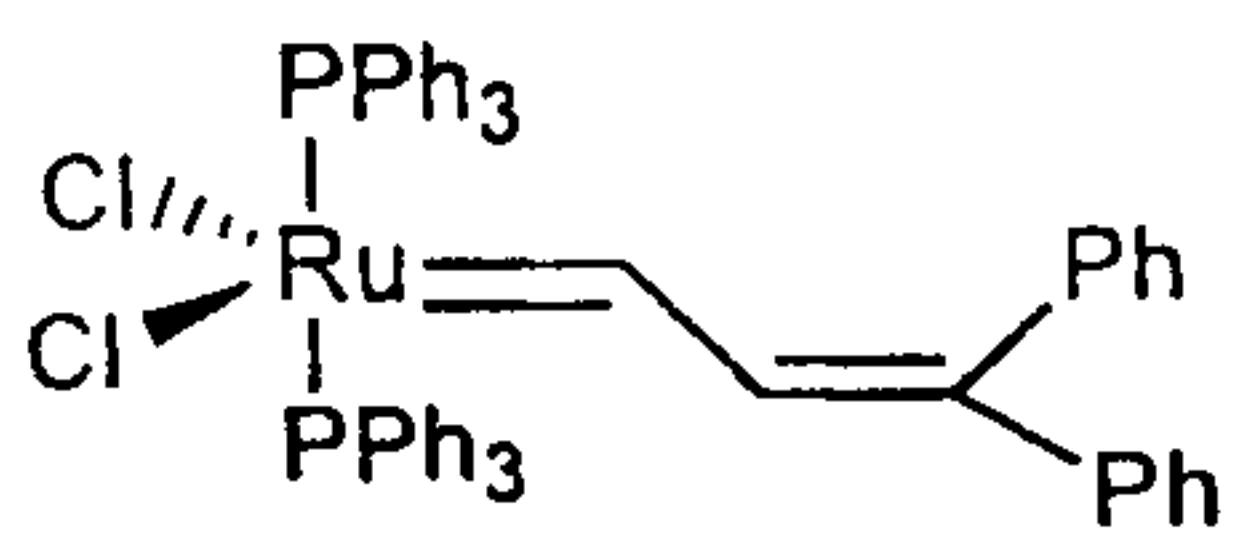


16

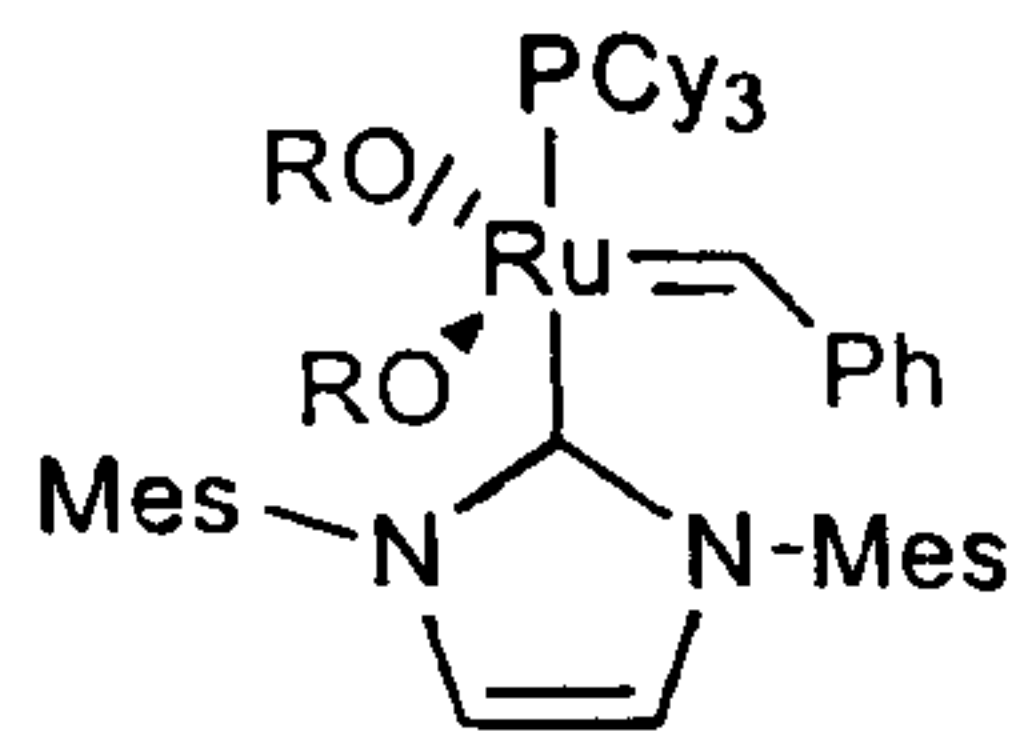
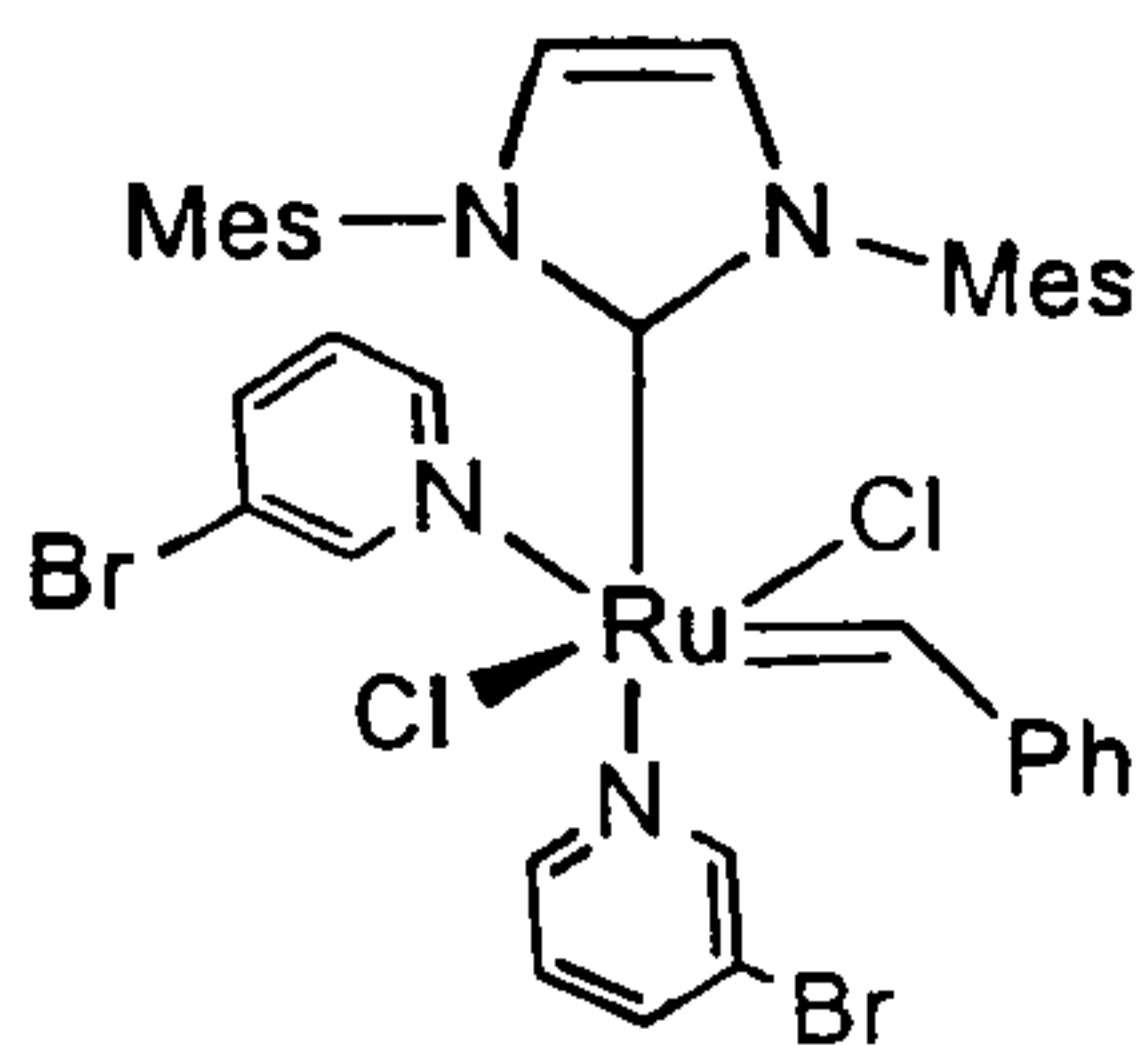
Parmi ces dérivés du ruthénium, on pourra citer les exemples suivants :



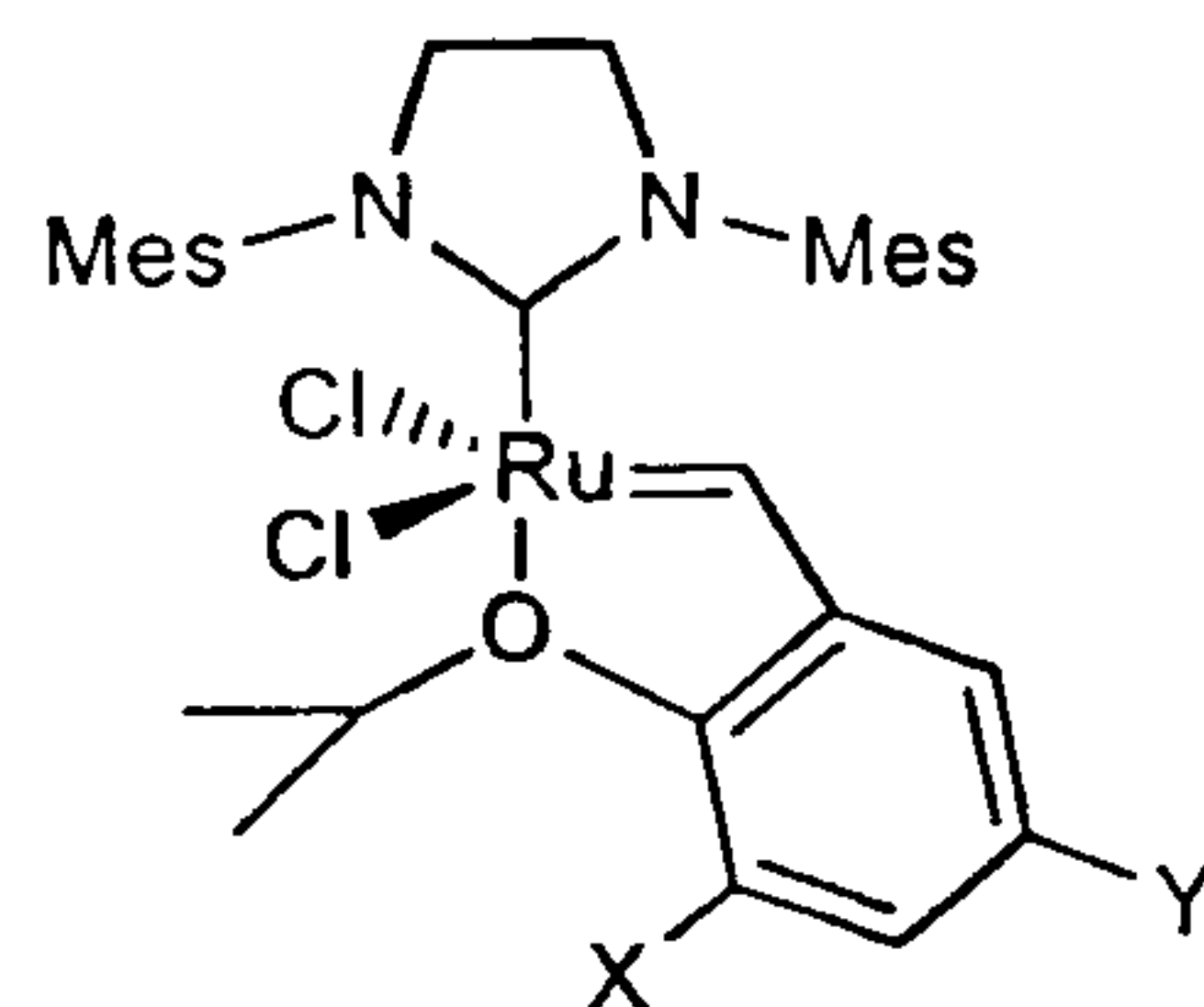
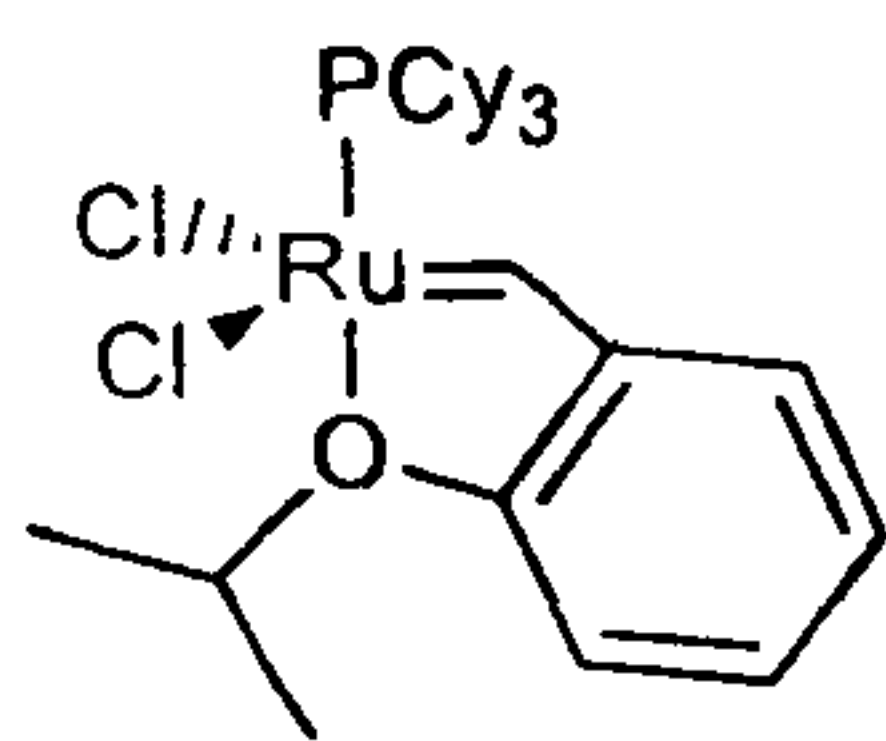
R = alkyle ou aryle



X = OTf, NTf₂, BF₄, PF₆, BPh₄
avec Tf = CF₃SO₂

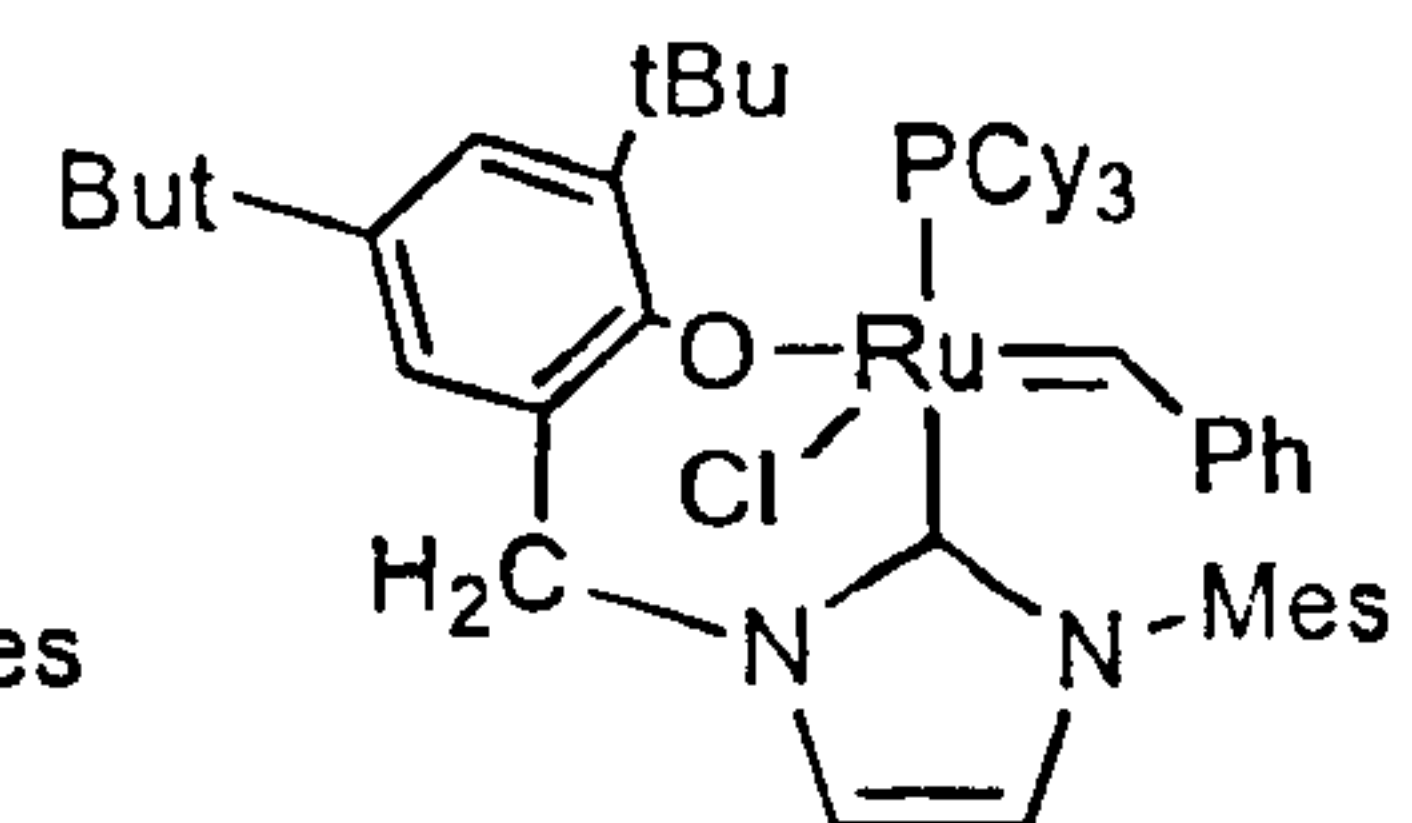
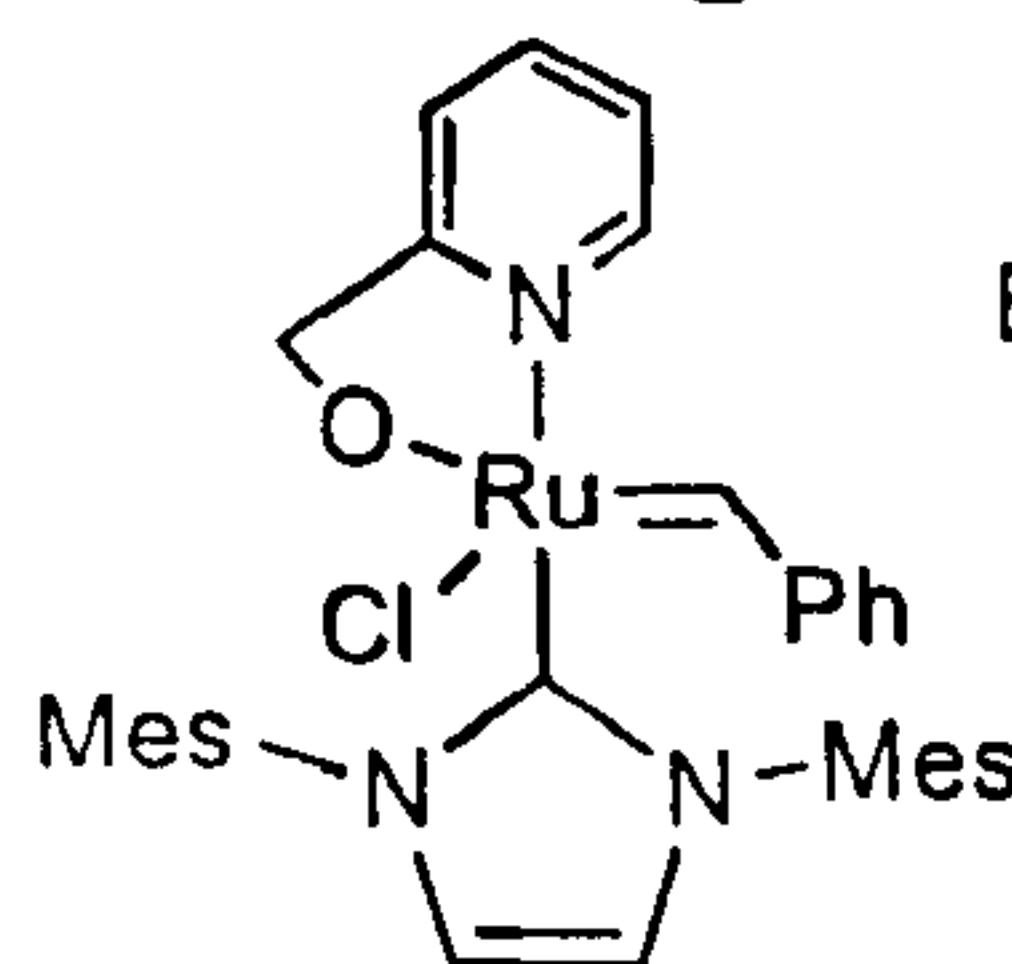
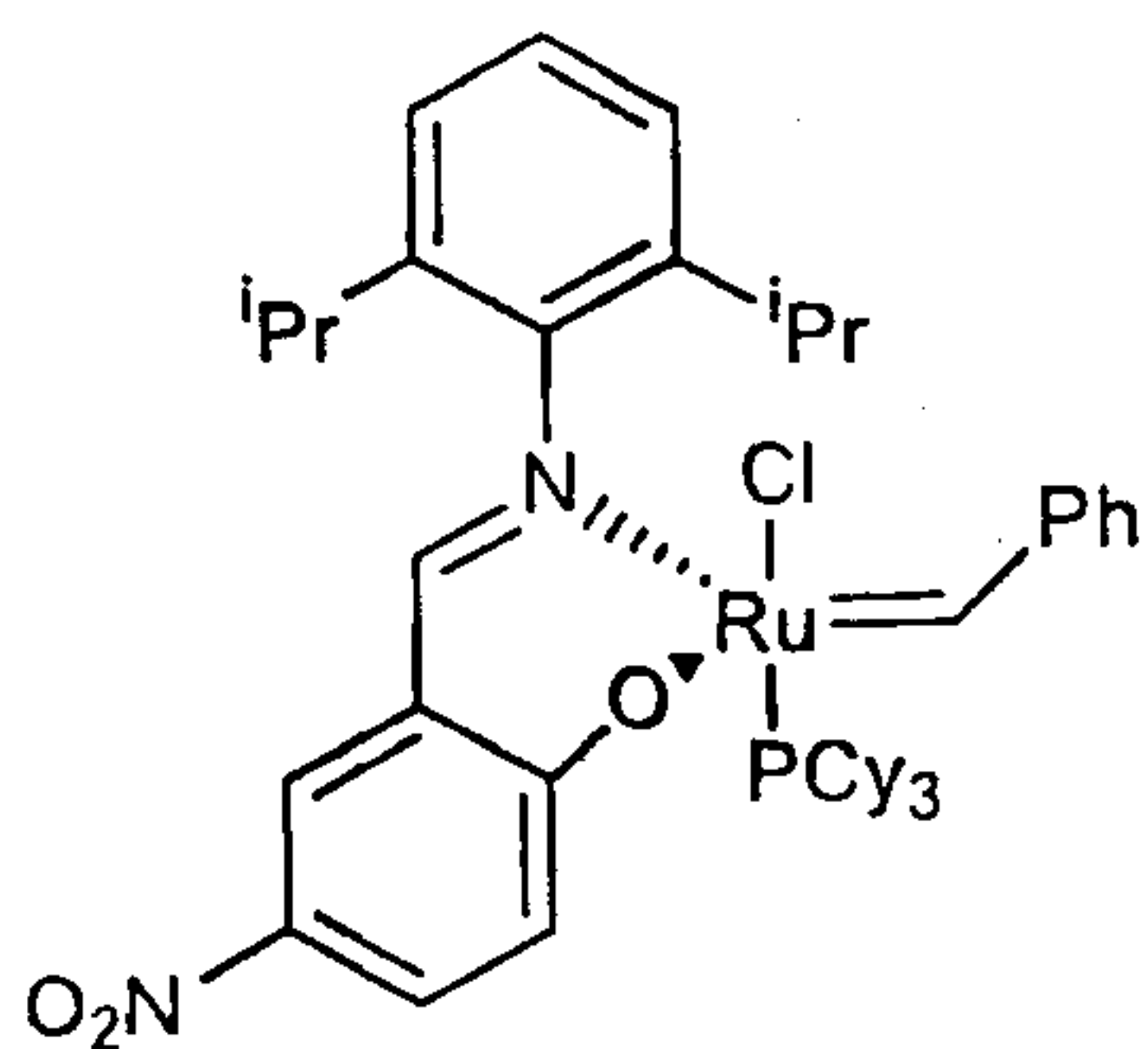


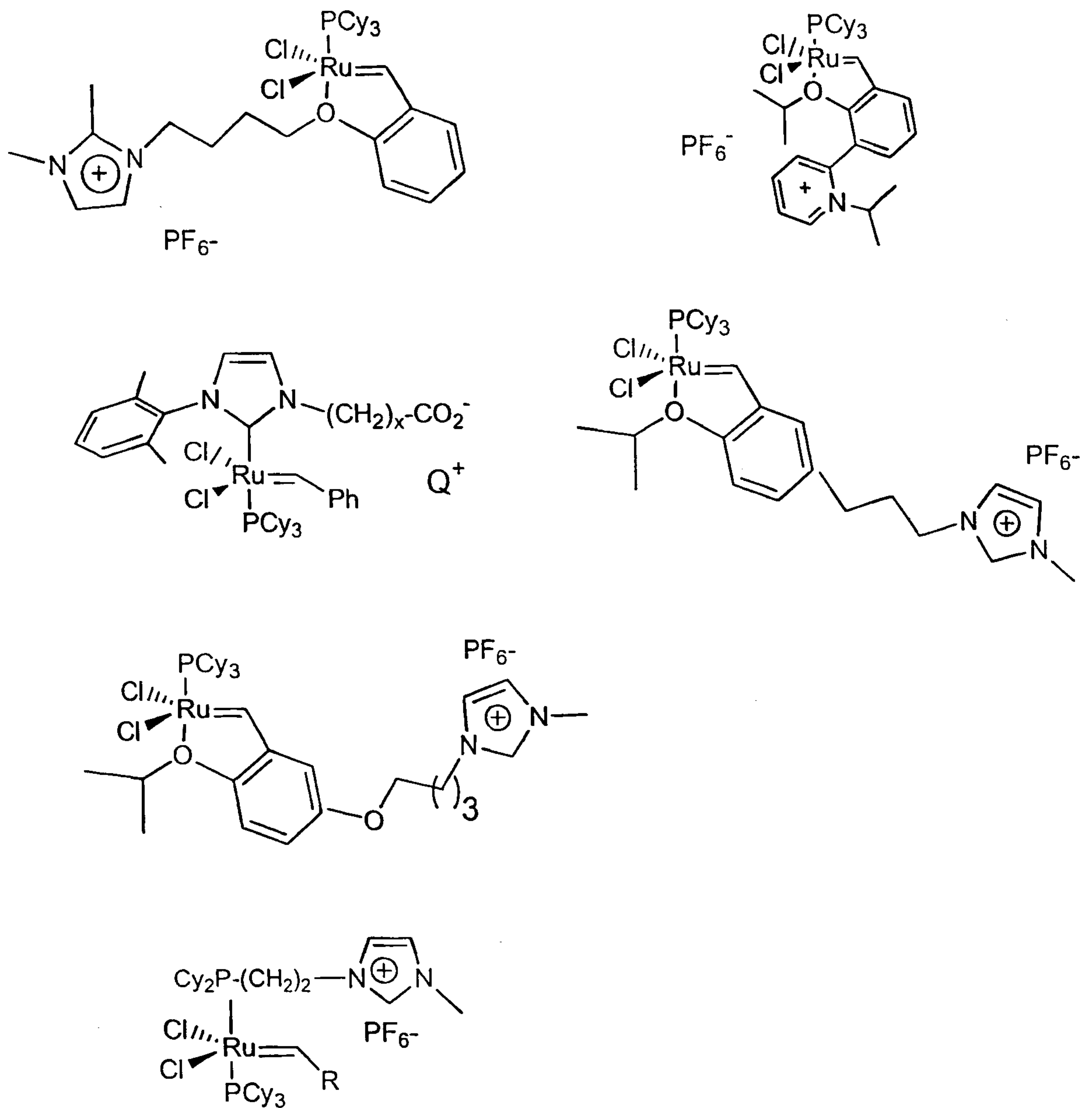
Mes: mésityle; R = C(CF₃)₃, C(CF₃)₂CH₃



Y = H et X = Ph, OMe, maphtyl

X = H et Y = NO₂, H ,





Dans ces formules Cy représente le radical cyclohexyle et iPr le radical isopropyle, Q⁺ représente un cation organique (par exemple ammonium, pyridinium, imidazolium ou phosphonium) ou inorganique (par exemple Na⁺, Li⁺ ou K⁺).

5 La mise en œuvre

Selon le procédé de l'invention, la réaction d'homométathèse du corps gras de départ (par exemple un ester de monoalcool de l'huile de tournesol oléique ou de l'huile de colza oléique) peut être conduite en l'absence ou en présence d'un co-solvant organique. Dans le cas où un solvant ou un mélange de solvants est utilisé, son rôle peut

être d'améliorer la solubilisation des réactifs et du catalyseur dans le liquide ionique. Il peut aussi servir à optimiser l'extraction des produits dans une deuxième phase.

Parmi les solvants envisageables pour l'invention, on peut citer par exemple les chloroalcanes, tels que le dichlorométhane, le chloroforme ou les dichloro- ou
5 trichloroéthane, les solvants aromatiques tels que le toluène, les xylènes, ou le chlorobenzène, ou aliphatiques tels que l'heptane ou le cyclohexane.

Les réactions d'homométathèse selon le procédé de l'invention peuvent être conduites en système fermé (batch), en système semi-ouvert ou en continu avec un ou plusieurs étages de réaction. On peut également envisager de réaliser la réaction en
10 utilisant une distillation réactive.

Une vigoureuse agitation doit assurer un bon contact entre les réactifs et le mélange catalytique. La température de réaction peut être de 0°C à +150°C, de préférence de 20°C à 120°C.

On peut opérer au-dessus ou en dessous de la température de fusion du milieu, l'état solide dispersé n'étant pas une limitation au bon déroulement de la réaction.
15

La pression peut aller par exemple de la pression atmosphérique à 50 MPa.

Les produits de la réaction peuvent être séparés par décantation.

Il est aussi possible de séparer les produits par distillation compte tenu de la non-volatilité du liquide ionique et de sa bonne stabilité thermique.

20

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : Homométathèse biphasique de l'oléate de méthyle dans un liquide ionique.

Dans un récipient en verre, on introduit 30 mg (0,036 mmol soit 0,004 éq.) d'un
25 complexe au ruthénium benzylidène bis (tricyclohexylphosphine) dichlororuthénium, 3mL (8,84 mmol soit 1 éq.) d'oléate de méthyle, 1mL de liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)-amidure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium de formule [BMPyrr][NTf₂] ainsi que 2 mL d'heptane et 0,1mL de dodécane (étalon interne pour la chromatographie). Le mélange est biphasique.

30 Le milieu est agité et chauffé à 55°C. Au bout d'un temps de réaction de 2 heures et décantation du mélange, un aliquote de la phase liquide supérieure est prélevé pour être analysé. Les analyses de chromatographie en phase gazeuse indiquent que la

réaction de métathèse s'est déroulée de façon satisfaisante, les produits de la réaction étant le 9-octadécène et le diméthyl-octadécène-1,18-dioate.

La conversion de l'oléate de méthyle est de 46% en poids.

5 Exemple 2 : Tests de recyclage

Dans un récipient en verre, on introduit 50 mg (0,059 mmol, soit 0,01 éq.) d'un complexe au ruthénium 1,3-Bis-(2,4,6-triméthylphényl)-2-imidazolidinylidène dichloro(benzylidène)(tricyclohexylphosphine) ruthénium, 1,5 mL d'oléate de méthyle (4,42 mmol soit 1 éq.), 1 mL de liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyle)-amidure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium de formule [BMPyrr][NTf₂] ainsi que 2 mL d'heptane et 0,1 mL de dodécane (étalon interne pour la chromatographie). Le mélange est biphasique.

Le milieu est agité à température ambiante. Au bout d'un temps de réaction de 2 heures, on laisse le mélange décanter. La phase supérieure est extraite et la solution de liquide ionique restante est lavée avec 2 mL d'heptane. Un aliquot du liquide organique est analysé par chromatographie en phase gazeuse (entrée 1).

A la phase liquide ionique, on ajoute 1,5 mL d'oléate de méthyle (4,42 mmol soit 1 éq.), 2 mL d'heptane et 0,1 mL de dodécane après chaque recyclage, ce qui permet à la réaction de redémarrer à température ambiante. Les analyses de chromatographie en phase gazeuse indiquent que la réaction de métathèse s'est déroulée de façon satisfaisante, les produits de la réaction étant principalement le 9-octadécène et le diméthyl-octadécène-1,18-dioate.

Le recyclage de la phase ionique a été réalisé 3 fois successivement sans ajout intermédiaire de catalyseur au ruthénium, ni de liquide ionique.

La conversion de l'oléate de méthyle en 9-octadécène et en diméthyl-octadécène-1,18-dioate est donnée dans le tableau 1.

Table 1 : Conversion de l'oléate de méthyle en 9-octadécène et en diméthyl-octadécène-1,18-dioate

Entrée	Recyclage	Conversion (% pds)
1		55
2	1 ^{er}	54
3*	2 ^{eme}	50
4*	3 ^{eme}	50

5

*durée de réaction de 15 heures.

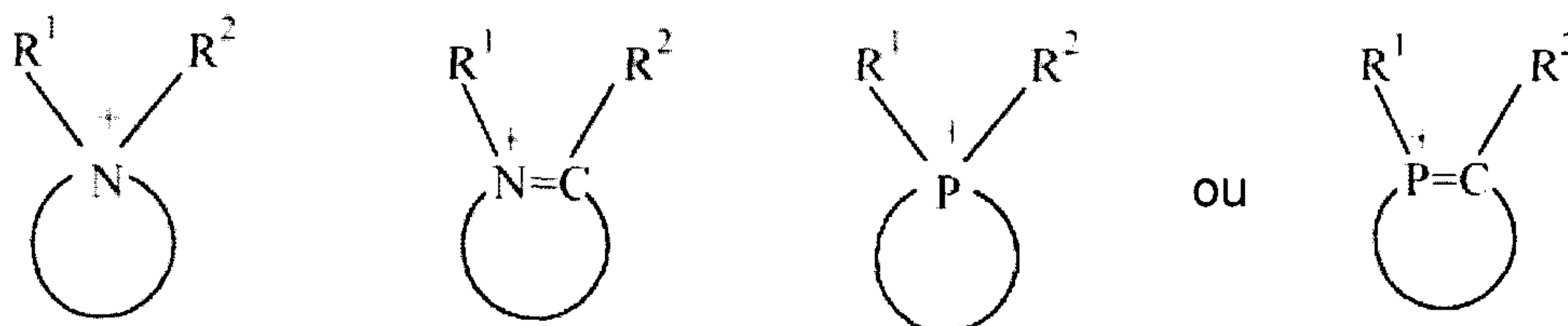
REVENDICATIONS

1. Procédé pour produire à la fois une fraction oléfinique et une composition de diesters ou de diacides caractérisé en ce que l'on soumet à une réaction d'homométathèse, au moins un corps gras comprenant au moins un monoacide carboxylique possédant de 12 à 22 atomes de carbone et comportant au moins une insaturation éthylénique ou un monoester d'un tel monoacide, en présence d'un catalyseur et en présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide ionique non-aqueux est choisi dans le groupe formé par les sels liquides de formule générale $Q^+ A^-$ dans laquelle Q^+ représente un phosphonium quaternaire, un ammonium quaternaire, un guanidinium quaternaire ou un sulfonium quaternaire et A^- représente tout anion qui forme un sel liquide en dessous de 90°C.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les cations Q^+ , ammonium ou phosphonium quaternaires, répondent à l'une des formules générales :

$$NR^1R^2R^3R^{4+} \quad \text{et} \quad PR^1R^2R^3R^{4+},$$
 ou à l'une des formules générales

$$R^1R^2N=CR^3R^{4+} \quad \text{et} \quad R^1R^2P=CR^3R^{4+}$$
 dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^{4+}$, des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone ou des radicaux hydrocarbyles portant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR'R''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R'$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$ et $P(O)(OR)(OR')$ dans lesquelles R , R' et R'' , identiques ou différents, représentent chacun l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les cations ammonium ou phosphonium quaternaires sont dérivés d'hétérocycles azotés

ou phosphorés comportant 1, 2 ou 3 atomes d'azote ou de phosphore, de formules générales :



dans lesquelles les cycles sont constitués de 4 à 10 atomes, et R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont tels que définis dans la revendication 3.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le cation ammonium ou phosphonium quaternaire répond à l'une des formules générales :



dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont tels que définis dans la revendication 3, et R^7 représente un radical alkylène ou phénylène.

6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le cation ammonium ou phosphonium quaternaire Q^+ est choisi dans le groupe formé par le N-butylpyridinium, le N-éthylpyridinium, le pyridinium, l'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexyl-3-méthyl-1-imidazolium, le butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le cation (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le cation (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le diéthylpyrazolium, le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, le N-butyl-N-méthylmorpholinium le triméthylphénylammonium, le tétrabutylphosphonium et le tributyl-tétradécyl-phosphonium.

7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les cations sulfonium quaternaires et guanidinium quaternaires répondent à l'une des formules générales :



où R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 identiques ou différents, sont tels que définis comme R^1 , R^2 , R^3 et R^4 précédemment dans la revendication 3.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que les anions A^- sont choisis parmi les anions halogénures, nitrate, sulfate, alkylsulfates, phosphate, alkylphosphates, acétate, halogénoacétates, tétrafluoroborate, tétrachloroborate, hexafluorophosphate, trifluoro-tris-

(pentafluoroéthyl) phosphate, hexafluoroantimonate, fluorosulfonate, alkylsulfonates, perfluoroalkylsulfonates, bis(perfluoroalkylsulfonyl)amidures, le méthylure de tris-trifluorométhylsulfonyle de formule $C(CF_3SO_2)_3^-$, le méthylure de bis-trifluorométhylsulfonyle de formule $HC(CF_3SO_2)_3^-$, arènesulfonates, arènesulfonates substitués par des groupements halogènes ou halogénoalkyles, l'anion tétraphénylborate et les anions tétraphénylborates dont les noyaux aromatiques sont substitués, tétra-(trifluoroacétoxy)-borate, bis-(oxalato)-borate, dicyanamide, tricyanométhylure, ainsi que l'anion tétrachloroaluminate, ou les anions chlorozincates.

9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de N-butyl-N-méthylpyrrolidinium, le tétrafluoroborate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le tétrafluoroborate de butyl-3-diméthyl-1,2-imidazolium, le tétrafluoroborate d'éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, l'hexafluoroantimonate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le trifluoroacétate de butyl-3-méthyl-1-imidazolium, le triflate de éthyl-3-méthyl-1-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de (hydroxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de (carboxy-2-éthyl)-1-méthyl-3-imidazolium et le bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de N-butyl-N-méthylmorpholinium.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit corps gras insaturé soumis à la réaction d'homométathèse comprend au moins un ester formé entre un acide monocarboxylique possédant de 12 à 22 atomes de carbone et comportant au moins une insaturation éthylénique et au moins un monoalcool aliphatique comportant de 1 à 8 atomes de carbone.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit monoacide carboxylique est choisi parmi l'acide lauroléique, l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide gadoléique, l'acide cétoléique, l'acide cis-vaccénique, l'acide pétrosélinique, l'acide hypogéïque, l'acide gondoïque, l'acide érucique, l'acide nervonique, l'acide vaccénique,

l'acide élaïdique, l'acide brassidique, l'acide undécylénique et l'acide ricinoléique.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que l'on soumet à la réaction de métathèse un corps gras insaturé choisi parmi les mélanges d'esters de monoalcool des huiles de tournesol oléiques et des huiles de colza oléiques, pour produire à la fois une fraction oléfinique et une composition de diesters dont au moins une partie des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C18.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le corps gras insaturé est enrichi en acides gras monoinsaturés de type oléique par hydrogénation sélective d'acides gras contenant des acides polyinsaturés en C18.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la composition en acides gras de l'huile de tournesol oléique a la composition suivante :

- oléate de méthyle (C18:1) : environ 83 % en masse
- linoléate de méthyle (C18:2) : environ 10 % en masse
- palmitate de méthyle (C16:0) environ 3 % en masse et
- stéarate de méthyle (C18:0) : environ 4 % en masse.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur au moins un composé du ruthénium.

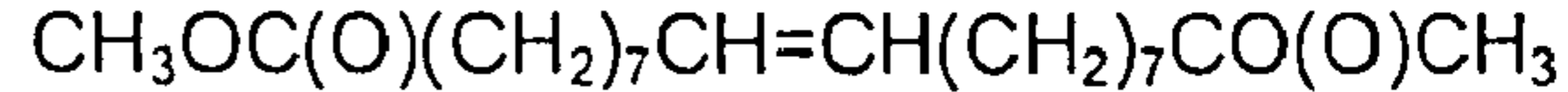
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les catalyseurs chargés ou non chargés de formule générale :



dans laquelle :

- a, b, c, d sont des nombres entiers avec a et b égaux à 0, 1 ou 2 ; c et d égaux à 0, 1, 2, 3 ou 4 ;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, représentent chacun un ligand mono- ou multi-chélatant, chargé ou non ; X_1 ou X_2 pouvant être liés à L_1 ou L_2 ou au carbène C de façon à former un ligand bidenté sur le ruthénium ; et

- L_1 et L_2 identiques ou différents sont des ligands donneurs d'électrons.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape dans laquelle on sépare :
- la fraction oléfinique ; et
 - la composition de diesters ou de diacides.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que dans la fraction oléfinique obtenue par séparation plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C18.
19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que ladite fraction oléfinique comprend au moins 80 % d'octadéc-9-ène.
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ladite fraction oléfinique comprend en outre du dodéc-6-ène, du pentadéc-6,9-diène, de l'octadéc-6,9-diène et de l'octadéc-6,9,-12-triène.
21. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape dans laquelle des monooléfines et des polyoléfines sont séparées de ladite fraction oléfinique par distillation.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisé en ce que dans la composition de diesters de monoalcool ou de diacides obtenue par séparation plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C18.
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que dans ladite composition ledit monoalcool comporte de 1 à 8 atomes de carbone.



+

