



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2658399 C 2012/04/10

(11)(21) **2 658 399**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/07/05
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/01/24
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/04/10
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/01/16
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/001140
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/009792
(30) Priorité/Priority: 2006/07/18 (FR0606510)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 67/20* (2006.01),
C07C 67/22 (2006.01), *C07C 69/34* (2006.01),
C07C 69/44 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
LECONTE, PHILIPPE, FR;
MARION, PHILIPPE, FR;
JACQUOT, ROLAND, FR

(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA OPERATIONS, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE DIESTERS
(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF DIESTERS

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé de fabrication de diesters à partir de composés imides ou dinitriles. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication de composés diesters à partir de composés dinitriles mettant en œuvre une hydrolyse en phase vapeur de composés dinitriles en présence d'alcool pour obtenir des composés diesters. Elle concerne encore plus particulièrement un procédé de fabrication de diesters à partir de composés dinitriles ramifiés tels que le méthylglutaronitrile ou les composés dinitriles ramifiés obtenus comme sous produits dans le procédé de fabrication de l'adiponitrile par hydrocyanation du butadiène.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/009792 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 67/20 (2006.01) **C07C 69/34** (2006.01)**C07C 67/22** (2006.01) **C07C 69/44** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2007/001140

(22) Date de dépôt international : 5 juillet 2007 (05.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0606510 18 juillet 2006 (18.07.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-DIA OPERATIONS** [FR/FR]; 52 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LECONTE, Philippe** [FR/FR]; 43, rue Sainte Beuve, F-69330 Meyzieu (FR). **MARION, Philippe** [FR/FR]; 140, route du Buye, F-VERNAISON 69390 (FR). **JACQUOT, Roland** [FR/FR]; 15, rue des Pinsons, F-69340 Francheville (FR).(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches et de Technologies de Lyon B.P. 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de

protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF DIESTERS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE DIESTERS

(57) Abstract: The present invention relates to a process for the preparation of diesters from imide or dinitrile compounds. More particularly, said invention relates to a process for the preparation of diester compounds from dinitrile compounds by utilizing vapor phase hydrolysis of dinitrile compounds in the presence of alcohol for obtaining diester compounds. Still more particularly, said invention relates to a process for the preparation of diesters from branched dinitrile compounds such as methylglutaronitrile or the branched dinitrile compounds obtained as secondary products during the preparation of adiponitrile by hydrocyanation of butadiene.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication de diesters à partir de composés imides ou dinitriles. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication de composés diesters à partir de composés dinitriles mettant en œuvre une hydrolyse en phase vapeur de composés dinitriles en présence d'alcool pour obtenir des composés diesters. Elle concerne encore plus particulièrement un procédé de fabrication de diesters à partir de composés dinitriles ramifiés tels que le méthylglutaronitrile ou les composés dinitriles ramifiés obtenus comme sous produits dans le procédé de fabrication de l'adiponitrile par hydrocyanation du butadiène.

WO 2008/009792 A1

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE DIESTERS

La présente invention concerne un procédé de fabrication de diesters à partir de composés imides ou dinitriles.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication de composés diesters à partir de composés dinitriles mettant en œuvre une hydrolyse en phase vapeur de composés dinitriles.

10 Elle concerne encore plus particulièrement un procédé de fabrication de diesters à partir de composés dinitriles ramifiés tels que le méthylglutaronitrile ou les composés dinitriles ramifiés obtenus comme sous produits dans le procédé de fabrication de l'adiponitrile par hydrocyanation du butadiène.

Les solvants oxygénés à base de diesters sont de plus en plus utilisés en remplacement d'autres solvants hydrocarbonés, chlorés ou oxygénés plus agressifs pour l'environnement.

20 En effet, les solvants diesters tels que ceux commercialisés sous le nom connu de Rhodia Solv RDPE* obtenus à partir d'un mélange d'acide adipique, acide glutarique et acide succinique présentent l'avantage d'avoir un profil toxicologique très favorable et sont biodégradables et facilement recyclables. Il a également été proposé dans la demande de brevet français publiée n° 2 898 356 des composés diesters obtenus à partir de composés ramifiés et plus particulièrement d'un mélange de méthylglutaronitrile, éthyl-succinonitrile et adiponitrile.

Dans ce brevet un procédé de fabrication a été décrit, consistant à faire réagir les composés dinitriles avec un alcool en présence d'un acide minéral suivi par une hydrolyse. Ce procédé est connu sous le nom de réaction de PINNER.

Toutefois, un sel d'ammonium est obtenu comme sous-produit dans ce procédé.

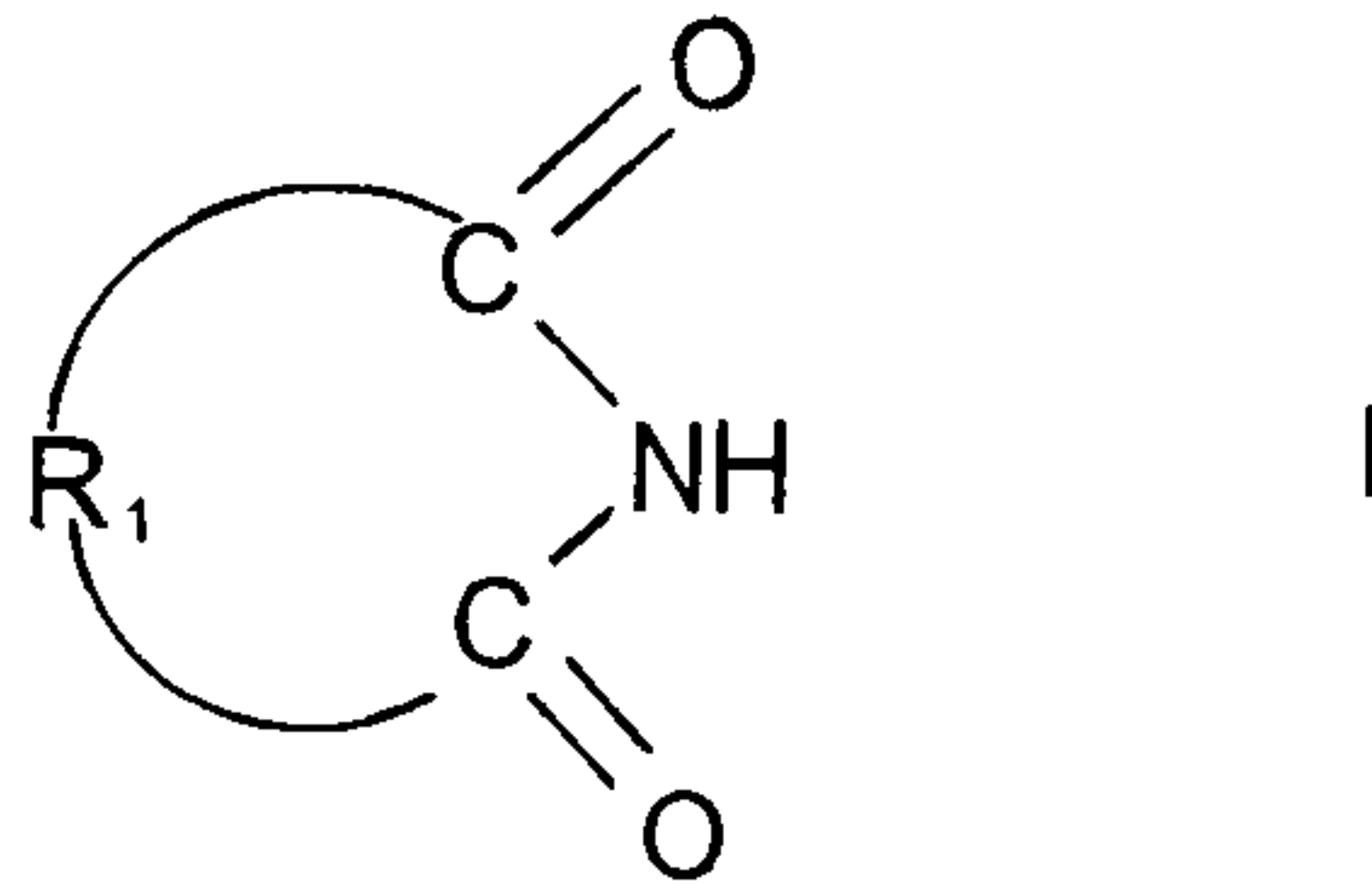
Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de diesters à partir de composés dinitriles ne présentant pas les inconvénients des procédés de l'art antérieur et notamment ne générant pas d'effluents ou sous-produits importants et éventuellement nocifs pour l'environnement.

* (marque de commerce)

2

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication de composés diesters, caractérisée en ce que:

on prépare un composé imide de formule générale I:



dans laquelle R_1 représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 2 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié,

par hydrolyse d'un composé dinitrile de formule générale III:



- 10 dans laquelle R_1 a la signification indiquée ci-dessus, l'hydrolyse du composé dinitrile étant mise en œuvre en phase vapeur en présence d'un catalyseur solide, et
on fait réagir le composé imide de formule générale I ainsi préparé avec un alcool de formule générale II:



dans laquelle R_2 représente un radical hydrocarboné comprenant optionnellement des hétéroatomes, linéaire ou ramifié, aliphatique, cycloaliphatique aromatique ou arylalkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

20

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, le procédé de l'invention est réalisé en une seule étape mettant en œuvre un mélange réactionnel comprenant le ou les composés dinitriles de formule III, de l'eau et de l'alcool de formule II, et un catalyseur solide.

3

Dans un tel mode de réalisation, les réactions d'hydrolyse cyclisante du composé dinitrile et d'estérification d'un imide interviennent dans le réacteur.

Le milieu réactionnel est mis en contact avec le catalyseur après avoir été vaporisé.

10 Dans ce mode de réalisation, il est avantageux que les quantités d'eau et d'alcool utilisées permettent d'avoir un rapport molaire R entre le nombre de molécules d'alcool et le nombre de molécules d'eau supérieur d'au moins 10% à un rapport stoechiométrique R_{stoech} entre le nombre stoechiométrique de molécules d'alcool pour transformer l'imide formé à partir du dinitrile en diesters et le nombre stoechiométrique de molécules d'eau nécessaire pour hydrolyser le composé dinitrile en composé imide.

Le nombre stoechiométrique de molécule d'eau pour faire l'hydrolyse cyclisante d'un composé dinitrile est égal à 2.

Le nombre stoechiométrique de molécule d'alcool nécessaire pour obtenir le diester est également égal à 2.

Donc le rapport R_{stoech} est égale à 1.

Le rapport R est supérieur à 1,1 et avantageusement inférieur à 20 et de préférence inférieur ou égal à 10

20 La réaction d'hydrolyse cyclisante est avantageusement mise en œuvre à une température inférieure à 500 °C, de préférence comprise entre 250 °C et 450°C.

Par ailleurs, le rapport molaire entre l'eau et le composé nitrile est compris entre 1 et 10 et préférentiellement compris entre 2 et 5

La réaction d'hydrolyse cyclisante réalisée en absence d'alcool (premier mode de réalisation) ou en présence d'alcool (second mode de réalisation) est mise en œuvre en continu ou en discontinu dans des types de réacteurs permettant d'utiliser un catalyseur solide soit sous forme de lit fixe ou de lit fluidisé. La réaction peut être conduite sous pression atmosphérique ou sous pression par exemple sous une pression pouvant aller jusqu'à 10 bar.

Les composés diesters après condensation sont extraits du milieu réactionnel par les techniques usuelles de séparation et purification des composés organiques telles que distillation, extraction liquide/liquide, par exemple.

De même, dans le premier mode de réalisation de l'invention, le composé imide obtenu par hydrolyse du composé dinitrile peut être avantageusement séparé du milieu réactionnel et purifié par les techniques usuelles. Toutefois, il est également possible d'utiliser directement comme réactif dans l'étape de réaction avec un alcool, le milieu réactionnel obtenu après l'étape d'hydrolyse, sans séparation ni purification.

Le catalyseur solide utilisé par la réaction d'hydrolyse cyclisante est choisi dans le groupe comprenant les oxydes métalliques tels que l'alumine, l'oxyde de titane, les hétéropolyacides, les zéolithes de-type pentasil-et-faujasite, les argiles, les phosphates métalliques, les mélanges silice/alumine et analogues

- 10 Ainsi, les argiles convenables pour l'invention sont notamment des phyllosilicates qui sont classés par groupes selon leur nature et leurs propriétés physico-chimiques, groupes parmi lesquels on peut citer les kaolins, les serpentines, les smectites ou montmorillonites, les illites ou micas, les glauconites, les chlorites ou vermiculites, les attapulgites ou sépiolites, les argiles à couches mixtes, les allophanes ou imogolites et les argiles à haute teneur en alumine.

Certaines argiles possèdent une structure lamellaire à réseau expansible. Elles présentent la particularité d'adsorber divers solvants, notamment l'eau, entre les feuillets qui les composent, ce qui provoque un gonflement du solide par suite de l'affaiblissement des liaisons électrostatiques entre les feuillets. Ces argiles appartiennent essentiellement au groupe des smectites (ou encore groupe de la montmorillonite) et pour certaines d'entre elles au groupe des vermiculites.

- 20 Leur structure est composée de feuillets « élémentaires » à trois couches : deux couches simples de tétraèdres SiO_4 dans lesquelles une partie du silicium peut être remplacée par d'autres cations en position tétraédrique tels que Al^{3+} ou éventuellement Fe^{3+} , et entre ces deux couches de tétraèdres, une couche d'octaèdres d'oxygènes au centre desquels se situent des cations métalliques tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} . Cette couche octaédrique est constituée d'un empilement compact d'oxygènes provenant soit des sommets des tétraèdres précédents soit de groupes hydroxyles OH. Le réseau hexagonal compact de ces oxygènes contient 6 cavités octaédriques.

Lorsque les cations métalliques occupent 4 de ces cavités (2 cavités sur 3 comme dans le cas de l'aluminium par exemple), la couche est dite dioctaédrique; lorsqu'ils occupent toutes les cavités (3 cavités sur 3 comme dans le cas du magnésium par exemple), la couche est dite trioctaédrique.

Les feuillets élémentaires de ces argiles sont porteurs de charges négatives qui sont compensées par la présence de cations échangeables, alcalins tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , alcalino-terreux tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , et éventuellement l'ion hydronium H_3O^+ . Les smectites ont des densités de charge sur les feuillets inférieures à celles des argiles du type vermiculites : environ 0,66 charges par maille élémentaire contre 1 à 1,4 charges par maille élémentaire pour les vermiculites.

Les cations de compensation sont essentiellement le sodium et le calcium dans les smectites, le magnésium et le calcium dans les vermiculites. Du point de vue des densités de charges, smectites et vermiculites sont intermédiaires entre le talc et la pyrophyllite d'une part, dont les feuillets sont neutres et les micas d'autre part, caractérisés par une densité de charges importante sur les feuillets (environ 2 par maille élémentaire) compensée généralement par des ions K^+ .

- 10 Les cations interfoliaires des smectites et des vermiculites peuvent être assez facilement remplacés par échange ionique par d'autres cations tels, par exemple, des ions ammonium ou des ions de métaux alcalino-terreux ou de métaux de terres rares.

Les propriétés de gonflement des argiles dépendent de divers facteurs dont la densité de charge et la nature du cation de compensation.

Ainsi les smectites dont la densité de charge est plus faible que celle des vermiculites présentent des propriétés gonflantes nettement supérieures à celles de ces dernières, et constituent donc une classe très intéressante de solides. La distance répétitive ou espacement basal représente la distance la plus courte séparant deux motifs cristallographiquement identiques situés dans deux feuillets adjacents. L'espacement basal des smectites peut ainsi atteindre par gonflement des valeurs allant de 1 nm environ à plus de 2 nm.

- 20 Parmi les silicates phylliteux « gonflants » du type smectites, on peut citer les principaux solides suivants de formule générale :



où M_1 est le cation interfoliaire

M_2 est le métal en position octaédrique

M_3 est le métal en position tétraédrique

x est le nombre de charges apportées par le cation M_1

Les smectites dioctaédriques

6

montmorillonite $(H, Na, Ca_{1/2})_x (Mg_x Al_{2-x}) VI Si_4 IV O_{10} (OH)_2$

beidellite $(H, Na, Ca_{1/2})_x Al_2 VI (Al_x Si_{4-x}) IV O_{10} (OH)_2$

nontrolite $(H, Na, Ca_{1/2} \dots)_x (Fe, Al)_2 VI (Al_x Si_{4-x}) IV O_{10} (OH)_2$

Les smectites trioctaédriques

hectorite $Na_x (Li_x Mg_{3-x}) VI Si_4 IV O_{10} (OH)_2$

saponite $Na_x Mg_3 VI (Al_x Si_{4-x}) IV O_{10} (OH)_2$

stevensite $Na_{2x} Mg_{3-x} VI Si_4 IV O_{10} (OH)_2$

Après adsorption à saturation d'eau ou d'un solvant polaire organique dans une smectite, l'espacement interfoliaire (entre deux feuillets) est maximal. Il peut atteindre une valeur voisine de 1 nm.

10 Ces solides sont donc potentiellement intéressants en catalyse car leur surface spécifique et leur acidité potentielles sont élevées.

Selon un mode préférentiel de l'invention, l'argile qui constitue le catalyseur de cyclisation des esters ou amides d'acide 6-aminocaproïque en lactame est une smectite. Plus préférentiellement l'argile est la montmorillonite.

Certaines argiles ont malheureusement l'inconvénient de perdre leur caractère expansé par chauffage à 100°C et de ce fait de ne pas conserver l'augmentation de surface spécifique résultant de leur expansion. C'est le cas notamment des smectites.

Différentes méthodes ont été décrites dans l'art antérieur pour introduire entre les feuillets des smectites des piliers ou ponts pour obtenir des smectites pontées qui conservent un espacement interfoliaire élevé après avoir été soumises à un traitement thermique.

20 Une méthode consistant à introduire des ponts constitués par des oligomères d'un hydroxyde d'un métal, notamment d'hydroxyde d'aluminium, a été décrite par LAHAV, SHAMI et SHABTAI dans Clays and Clays Mineral, vol.26 (n°2), p. 107-115 (1978) et dans le brevet français 2.394.324. La formation de ponts constitués d'oligomères d'hydroxydes mixtes de silicium et de bore, est décrite dans le brevet US 4.248.739. Une technique de pontage des smectites, par dialyse, à l'aide d'hydroxydes d'aluminium, de chrome, de zirconium et titane etc...est revendiquée dans le brevet EP 0.073.718.

Ces méthodes consistent dans leur principe à mettre l'argile au contact d'une solution contenant des espèces ioniques plus ou moins oligomérisées du type hydroxy-aluminique (dans le cas de l'aluminium). Cette opération est réalisée généralement en solution peu concentrée, à température inférieure à 80°C et si possible en l'absence de trouble constitué par un début de précipitation de l'hydroxyde métallique. Les concentrations de l'ion métallique et de l'argile doivent être optimisées pour qu'il y ait formation de suffisamment de piliers solides et que la porosité de

l'argile ne soit pas fortement diminuée par l'insertion d'une trop grande quantité d'oxyde métallique.

Lorsque les ions interfoliaires alcalins ou alcalino-terreux sont remplacés par des protons soit directement à l'aide d'une solution très diluée, soit de préférence par échange avec un sel d'ammonium suivi d'une calcination entre 300 et 700°C, les smectites pontées acquièrent une acidité forte quoique inférieure globalement à celles des zéolithes classiques de type Y ou mordenite par exemple.

10 Selon une variante particulière de l'invention, le catalyseur peut comporter, outre une argile, un ou plusieurs autres composés métalliques, souvent appelés dopants, tels que par exemple des composés de chrome, de titane, de molybdène, de tungstène, de fer, de zinc. Parmi ces dopants les composés de chrome et/ou de fer et/ou de titane sont considérés comme les plus avantageux. Ces dopants représentent habituellement, en poids par poids d'argile, de 0 % à 10 % et de préférence de 0 % à 5 %.

Par composé métallique on entend aussi bien l'élément métal que l'ion métallique ou toute combinaison comprenant l'élément métal.

Une autre classe de catalyseur préféré de l'invention consiste dans un catalyseur particulière obtenu par mise en forme d'au moins un oxyde minéral simple ou mixte d'au moins un élément choisi dans le groupe consistant en le silicium, l'aluminium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le molybdène, le fer, les terres rares. Ces oxydes peuvent se trouver sous une forme amorphe ou cristalline .

20 Selon l'invention, le catalyseur particulière comprend au moins une macroporosité caractérisé par un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 500 Å, supérieur ou égal à 5ml/100g.

Cette macroporosité est formée avantageusement pendant le procédé de mise en forme des particules par des techniques décrites ci-dessous ou comme, par exemple, l'addition de porogène. Le catalyseur peut être mis en œuvre sous diverses formes telles que billes, concassés, extrudés en forme de granulés cylindrique creux ou pleins, de nid d'abeille, pastilles, la mise en forme pouvant éventuellement être réalisée à l'aide d'un liant.

Il peut s'agir tout d'abord de billes d'oxydes minéraux issues d'une mise en forme par oil-drop (ou coagulation en gouttes). Ce type de billes peut par exemple être préparé par un procédé similaire

à celui décrit pour la formation de billes d'alumine dans les brevets EP-A-0 015 801 ou EP-A-0 097 539. Le contrôle de la porosité peut être réalisé en particulier, selon le procédé décrit dans le brevet EP-A-0 097 539, par coagulation en gouttes d'une suspension, d'une dispersion aqueuse d'oxyde minéral.

Les billes peuvent être également obtenues par le procédé d'agglomération dans un drageoir ou tambour tournant.

Il peut aussi s'agir d'extrudés d'oxydes minéraux. Ceux-ci peuvent être obtenus par malaxage, puis extrusion d'une matière à base de l'oxyde minéral. Le contrôle de la porosité de ces extrudés peut être réalisé par le choix de l'oxyde mis en œuvre et par les conditions de préparation de cet oxyde ou par les conditions de malaxage de cet oxyde avant extrusion. L'oxyde minéral peut ainsi être mélangé lors du malaxage à des porogènes. A titre d'exemple, les extrudés peuvent être préparés par le procédé décrit dans le brevet US 3 856 708.

De manière semblable, des billes à porosité contrôlée peuvent être obtenues par addition de porogène et agglomération dans un bol tournant ou drageoir ou par le procédé 'Oil-drop'.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les particules de catalyseur présente une surface spécifique supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux égal ou supérieur à $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$, le volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à $500 \text{ \AA}$ étant supérieur ou égal à $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les particules de catalyseur présentent une surface spécifique supérieure à $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Avantageusement, le catalyseur présente un volume poreux total supérieur ou égal à $20 \text{ ml}/100\text{g}$ avec un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à $70 \text{ \AA}$ supérieur ou égal à $20 \text{ ml}/100\text{g}$.

Avantageusement aussi, elle présentent un volume poreux total supérieur ou égal à $15 \text{ ml}/100\text{g}$ avec un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à $200 \text{ \AA}$, supérieur ou égal à $15 \text{ ml}/100\text{g}$, de préférence supérieur ou égal à $20 \text{ ml}/100\text{g}$.

Ces catalyseurs particuliers peuvent également comprendre au moins un élément choisi dans la liste consistant en le silicium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le molybdène, le fer, les terres rares ou être obtenu par dépôt et/ou adsorption sur le support d'au moins un composé oxygéné d'au moins un élément choisi dans le groupe consistant en les éléments appartenant aux groupes 1 à 16 de la classification universelle des éléments

(nouvelle classification), cette liste incluant également les terres rares. Ces éléments ou composés sont déposés ou adsorbés sur le catalyseur particulaire.

Dans le mode opératoire comprenant un catalyseur particulaire poreux supportant des composés oxygénés d'éléments, ces éléments sont avantageusement choisis dans la liste comprenant le silicium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le molybdène, le phosphore, le bore, le fer, les alcalins, les alcalino- terreux, les terres rares. Le composé oxygéné est avantageusement un oxyde simple ou mixte de un ou plusieurs des éléments cités ci-dessus.

Dans ce mode de réalisation, le catalyseur poreux est de préférence un oxyde d'aluminium.

Avantageusement, cette alumine présente les caractéristiques de surface spécifique et distribution de pores définis précédemment.

10 La concentration pondérale en composé oxygéné supporté sur un support poreux est avantageusement comprise entre 1000 ppm et 30% exprimée en masse d'élément du composé oxygéné par rapport à la masse totale du catalyseur. Cette concentration est plus préférentiellement comprise entre 0,5 % et 15 % en poids.

Quand les supports poreux correspondent à des aluminés conformes à l'invention, celles-ci sont obtenues généralement par déshydratation de gibbsite, bayerite, nordstandite ou de leurs différents mélanges. Les différents procédés de préparation des aluminés sont décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTTMER, volume 2, pages 291 - 297.

On peut préparer les aluminés mises en œuvre dans le présent procédé par mise en contact d'une alumine hydratée, sous forme finement divisée, avec un courant de gaz chaud à une température comprise entre 400°C et 1000°C, puis maintien du contact entre l'hydrate et les gaz pendant une durée allant d'une fraction de seconde jusqu'à 10 secondes et enfin séparation de l'alumine partiellement déshydratée et des gaz chauds. On peut notamment se référer au procédé décrit dans le brevet américain US-2 915-365.

On peut également procéder à l'autoclavage d'agglomérés d'aluminés obtenues précédemment, en milieu aqueux, éventuellement en présence d'acide, à une température supérieure à 100°C et de préférence comprise entre 150°C et 250°C, pendant une durée de préférence comprise entre 1 et 20 heures, puis à leur séchage et leur calcination.

La température de calcination est réglée de telle façon que l'on obtienne des surfaces spécifiques et des volumes poreux situés dans les zones de valeurs indiquées précédemment.

Les catalyseurs de l'invention ont avantageusement une surface spécifique supérieure à 50 m²/g.

En outre, ils présentent avantageusement des pores de diamètre supérieur à 0,1µm, le volume

poreux apporté par ces pores étant supérieur ou égal à 5ml/100g, avantageusement supérieur ou égal à 10ml/100g.

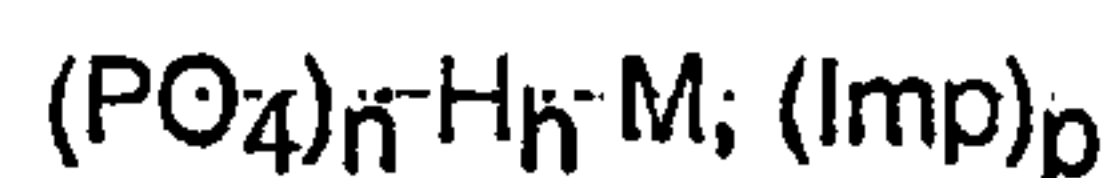
Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, ces catalyseurs comprennent également des pores de diamètre égal ou supérieur à 0,5 µm, le volume poreux correspondant étant égal ou supérieur à 5 ml/100 g, de préférence supérieur ou égal à 10 ml/100 g.

Ce volume poreux généré par les pores de diamètre supérieur à 500 Å, de préférence supérieur à 0,1 µm et avantageusement supérieur à 0,5 µm permet d'obtenir des catalyseurs à durée de cycle élevée en tant que catalyseur de la réaction de cyclisation d'esters ou d'amides d'acide 6-aminocaproïque en lactames. Ainsi, de tels catalyseurs peuvent être utilisés dans des procédés industriels de production de lactames.

- 10 Selon l'invention, les catalyseurs comprenant des composés oxygénés supportés par un catalyseur poreux sont obtenus, généralement par imprégnation du catalyseur, notamment de l'alumine, par une solution d'un sel ou composés des éléments cités précédemment, puis séchés et calcinés à une température égale ou supérieure à 400°C, pour transformer éventuellement et avantageusement lesdits composés ou sels en composés oxygénés, de préférence en oxydes. Les oxydes sont déposés à la surface des pores du catalyseur poreux.
- Dans un autre mode de réalisation, les composés d'éléments peuvent être ajoutés dans le matériau constituant le catalyseur poreux avant sa mise en forme ou au cours du processus de mise en forme.

20 La calcination des catalyseurs imprégnés est de préférence réalisée sous atmosphère oxydante telle que l'air.

Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, le catalyseur peut être un phosphate métallique de formule générale :



dans laquelle :

- M représente un élément divalent, trivalent, tétravalent ou pentavalent choisi dans les groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments ou un mélange de plusieurs de ces éléments ou M=O,

- Imp représente un composé d'imprégnation basique constitué d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou de mélanges de plusieurs de ces métaux, associé à un contre-anion pour assurer la neutralité électrique,
- n représente 1, 2 ou 3,
- h représente 0, 1 ou 2,
- p représente un nombre compris entre 0 et 1/3 et correspond à un rapport molaire entre l'imprégnant Imp et l'imprégné $(\text{PO}_4)_n \text{H}_h \text{M}$.

10 Parmi les métaux des groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments, on peut citer notamment le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, l'aluminium, le bore, le gallium, l'indium, l'yttrium, les lanthanides tels que le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium, le zirconium, le titane, le vanadium, le niobium, le fer, le germanium, l'étain, le bismuth.

Parmi les phosphates de lanthanides, on peut distinguer une première famille qui regroupe les orthophosphates de terres rares légères, également dénommées terres rares cériques, incluant le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium et l'euporium. Ces orthophosphates sont dimorphiques. Ils présentent une structure hexagonale et évoluent vers une structure monoclinique, lorsqu'ils sont chauffés à une température de 600 à 800°C.

Une deuxième famille de phosphates de lanthanides regroupe les orthophosphates de gadolinium, de terbium et de dysprosium. Ces orthophosphates présentent la même structure que les orthophosphates de terres rares cériques, mais présentent en plus une troisième phase cristalline de structure quadratique à haute température (vers 1700°C).

20 Une troisième famille de phosphates de lanthanides regroupe les orthophosphates de terres rares lourdes, appelées également terres rares yttriques, incluant l'yttrium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium. Ces composés cristallisent uniquement sous la forme quadratique.

Parmi les différentes familles d'orthophosphates de terres rares précitées, on fait appel préférentiellement aux orthophosphates de terres rares cériques.

On peut mettre en œuvre des phosphates métalliques de formule précédente qui sont des mélanges de phosphates de plusieurs des métaux indiqués précédemment ou des phosphates mixtes de plusieurs des métaux indiqués précédemment ou encore des phosphates mixtes contenant un ou plusieurs des métaux indiqués précédemment et un ou plusieurs autres métaux tels que les métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Les contre-anions entrant dans la formule du composé d'imprégnation Imp sont basiques. On peut notamment utiliser les ions hydroxyde, phosphate, hydrogénophosphate, dihydrogénophosphate, chlorure, fluorure, nitrate, benzoate, oxalate, sans que ces citations soient limitatives.

Le rapport molaire p est de préférence compris entre 0,02 et 0,2.

Si l'on se réfère aux techniques générales de préparation de phosphates (telles que décrites notamment dans "PASCAL P. Nouveau traité de chimie minérale" tome X (1956), pages 821-823 et dans "GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie" (8^{ème} édition) volume 16 (C), pages 202-206 (1965), on peut distinguer deux voies principales d'accès aux phosphates. D'une part, la précipitation d'un sel soluble du métal (chlorure, nitrate) par l'hydrogénophosphate d'ammonium ou l'acide phosphorique. D'autre part, la dissolution de l'oxyde ou du carbonate du métal (insolubles) avec de l'acide phosphorique, généralement à chaud, suivie d'une précipitation.

10

Les phosphates précipités obtenus selon l'une des voies indiquées peuvent être séchés, traités par une base organique (telle que l'ammoniaque) ou minérale (telle qu'un hydroxyde de métal alcalin) et être soumis à une calcination, ces trois opérations pouvant être réalisées dans l'ordre indiqué ou dans un ordre différent.

Les phosphates métalliques de formule précédente pour lesquels le symbole p est supérieur à 0, peuvent être préparés par imprégnation du composé $(\text{PO}_4)_n \text{H}_n \text{M}$ préparé selon l'une des techniques décrites précédemment, avec une solution ou une suspension de Imp dans un solvant volatil, tel que l'eau de préférence.

Les résultats sont d'autant meilleurs que Imp est plus soluble et que le composé $(\text{PO}_4)_n \text{H}_n \text{M}$ est plus fraîchement fabriqué.

20

Ainsi un procédé avantageux de préparation de ces phosphates consiste :

- a) à réaliser la synthèse du composé $(\text{PO}_4)_n \text{H}_n \text{M}$; puis de préférence sans séparer $(\text{PO}_4)_n \text{H}_n \text{M}$ du milieu réactionnel ;
- b) à introduire l'imprégnant Imp dans le milieu réactionnel ;
- c) à séparer l'éventuel liquide résiduel du solide réactionnel ;
- d) à sécher et éventuellement à calciner.

Les performances de ces catalyseurs et notamment leur résistance à la désactivation peuvent être encore améliorées par une calcination. La température de calcination sera avantageusement comprise entre 300°C et 1000°C et de préférence entre 400°C et 900°C. La durée de la calcination peut varier dans de larges limites. A titre indicatif, elle se situe généralement entre 1 heure et 24 heures.

Parmi les catalyseurs préférés dans le procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement le phosphate de lanthane, le phosphate de lanthane calciné, le phosphate de lanthane associé à un dérivé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate de cérium calciné, le phosphate de cérium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate de samarium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate d'aluminium, le phosphate d'aluminium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, le phosphate de niobium calciné, le phosphate de niobium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium, l'hydrogénophosphate de zirconium calciné, l'hydrogénophosphate de zirconium associé à un composé du césium, du rubidium ou du potassium.

- 10 Les orthophosphates décrits ci-dessus peuvent être utilisés en mélange avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4).

On peut également utiliser comme catalyseur des pyrophosphates de terres rare, notamment de lanthane, seuls ou en mélange avec les orthophosphates décrits ci-dessus. de tels catalyseurs sont décrits dans le brevet européen EP1066255.

Les composés dinitriles préférés de l'invention sont des composés obtenus par hydrocyanation du butadiène et encore plus particulièrement, les composés dinitriles ramifiés produits par la double hydrocyanation du butadiène tels que le méthyl glutaronitrile, l'éthyl-succinonitrile.

Avantageusement, le procédé de l'invention utilise un mélange de composés dinitriles comprenant du méthylglutaronitrile, de l'éthylsuccinonitrile et de l'adiponitrile.

20

Ce mélange est notamment obtenu par séparation, par exemple par distillation, à partir du milieu réactionnel obtenu après hydrocyanation des pentènenitriles, dans le procédé de production de l'adiponitrile par double hydrocyanation du butadiène.

Les alcools convenables pour l'invention sont, par exemple, les alcools aliphatiques ramifiés ou non, cycliques ou non, pouvant comporter un noyau aromatique et pouvant comprendre de 1 à 20 atomes de carbone. A titre d'exemples préférés, on peut citer les alcools suivants, méthanol, propanol, isopropanol, alcool benzylique, éthanol, n-butanol, isobutanol, pentanols, cyclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-éthyl hexanol et leurs mélanges.

La composition ou les diesters obtenus par le procédé de l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres solvants ou avec de l'eau sous forme de solution ou émulsion. Notamment, ils peuvent être utilisés en mélange avec les diesters des diacides linéaires cités précédemment (RPDE).

Ces composés diesters trouvent des applications comme solvant dans de nombreux domaines tels que les peintures, vernis et laques, l'industrie du revêtement de surfaces ou de tout autre article comme les câbles par exemple, l'industrie des encres, des lubrifiants pour textiles, les liants et résines pour noyaux et moules de fonderie, des produits nettoyants, les formulations cosmétiques, pour la mise en œuvre de certaines réactions chimiques, dans les compositions de traitement des sols et végétaux et plus généralement, l'utilisation seul ou dans une formulation, 10 comme solvant de nettoyage, décapage, dégraissage dans toute activité" Industrielle ou domestique.

Ces composés diesters peuvent également être utilisés comme plastifiants de certaines matières plastiques ou comme monomères pour la fabrication de polymères.

D'autres avantages, caractéristiques de l'invention seront mieux détaillés et illustrés au vu des exemples donnés ci-après uniquement à titre illustratif.

Synthèse des diesters en une étape

Un milieu comprenant de l'eau, du méthanol et un mélange de composés dinitriles de composition pondérale suivante :

- 86 % en poids de méthylglutaronitrile
- 11 % en poids d'éthylsuccinonitrile
- 20 ➤ 3 % en poids d'adiponitrile.

est introduit à l'aide d'un pousse seringue selon un débit de 1 ml/h dans un tube en Pyrex* placé verticalement dans un four dont la température est de 300°C et balayé par un courant d'azote de 1 l/h. 4 ml de catalyseur sont placés entre 2 couches de poudre de verre de volume 5 ml.

L'injection se fait juste au dessus de la couche de verre supérieure, le courant d'azote entraîne les produits à travers le lit de catalyseur. En sortie de four les gaz sont condensés dans un tube placé dans un bain de glace puis analysés en Chromatographie en phase gazeuse.

Le milieu introduit a la composition molaire suivante :

-1 mole de composés dinitriles

* (marque de commerce)

- 2 moles d'eau
- 8 moles de méthanol

Un essai a été réalisé en utilisant comme catalyseur de l'alumine macroporeuse commercialisée par la société PROCATALYSE sous la dénomination SCM 139 XL. Le taux de transformation des composés dinitriles est de 25 %. Le rendement en diesters est de 0.3%. On a constaté que le milieu réactionnel contient des cyanoesters correspondant à un produit intermédiaire capable d'être transformés en diesters. Le rendement en cyanoesters est de 2.4 %.

10 Un second essai a été réalisé en utilisant comme catalyseur un mélange de 2 mole d'orthophosphate de lanthane et une mole d'acide orthophosphorique. Le taux de transformation des composés dinitriles est de 62 %. Le rendement en diesters est de 3%. On a constaté que le milieu réactionnel contient des cyanoesters correspondant à un produit intermédiaire capable d'être transformés en diesters. Le rendement en cyanoesters est de 2 %.

Un troisième essai a été réalisé en utilisant comme catalyseur de l'oxyde de titane (anatase) .La conversion des composés dinitriles est de 78% .Le rendement en diesters est de 3%. Le milieu réactionnel contient en outre 15% de cyanoesters et 20% de mélange d'imides .

Synthèse des diesters en 2 étapes

Exemple 3

20 Sur un lit fixe catalytique composé de 4 ml d'oxyde de titane (anatase) placé entre 2 couches de 5ml de poudre de verre chauffé à 275°C et balayé par un courant d'azote de 3 l/h, on coinjecte à l'aide de 2 pousse seringues 1 ml/h de mélange de dinitriles et 1 ml/h d'eau. En sortie du réacteur , les gaz sont condensés dans une recette placée dans un bain de glace .Après 6 h de réaction , les produits obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse .On obtient alors pour une conversion des dinitriles de 97% un rendement en mélange d'imides de 94% .

Exemple 4

Dans un réacteur, on introduit 1 g de mélange d'imides , 10 ml de méthanol et on ajoute 0.2 g d'oxyde de titane anatase . On chauffe le mélange réactionnel sous pression autogène à 250°C pendant 5 heures. Après refroidissement et filtration du catalyseur, le milieu est analysé par chromatographie en phase gazeuse . Pour une conversion de 90% en imides , le rendement en diester méthylique est de 60% .

Exemple 5

Dans un réacteur, on introduit 1 g de mélange d'imides, 10 ml de propanol-1 et on ajoute 0.2 g d'oxyde de titane anatase. On chauffe le mélange réactionnel à 250°C sous pression autogène pendant 5 heures .Après refroidissement et filtration du catalyseur

le milieu réactionnel est analysé par Chromatographie en phase gazeuse. Pour une conversion en imides de 55% on obtient un rendement en diesters propyliques de 40%.

Exemple 6

Dans un réacteur, on introduit 1 g de mélange d'imides , 10 ml de butanol-1 et on ajoute 0.2 g d'oxyde de titane anatase. On chauffe le mélange réactionnel à 250°C sous pression autogène pendant 5 heures .Après refroidissement et filtration du catalyseur le milieu réactionnel est analysé par Chromatographie en phase gazeuse. Pour une conversion en imides de 50% on obtient un rendement en diesters butyliques de 38%.

Exemple 7

10 Dans un réacteur, on introduit 1 g de mélange d'imides, 10 ml d'alcool isobutylique et on ajoute 0.2 g d'oxyde de titane anatase. On chauffe le mélange réactionnel à 250°C sous pression autogène pendant 5 heures .Après refroidissement et filtration du catalyseur le milieu réactionnel est analysé par Chromatographie en phase gazeuse. Pour une conversion en imides de 52% on obtient un rendement en diesters isobutyliques de 40%.

Exemple 8 en phase gazeuse

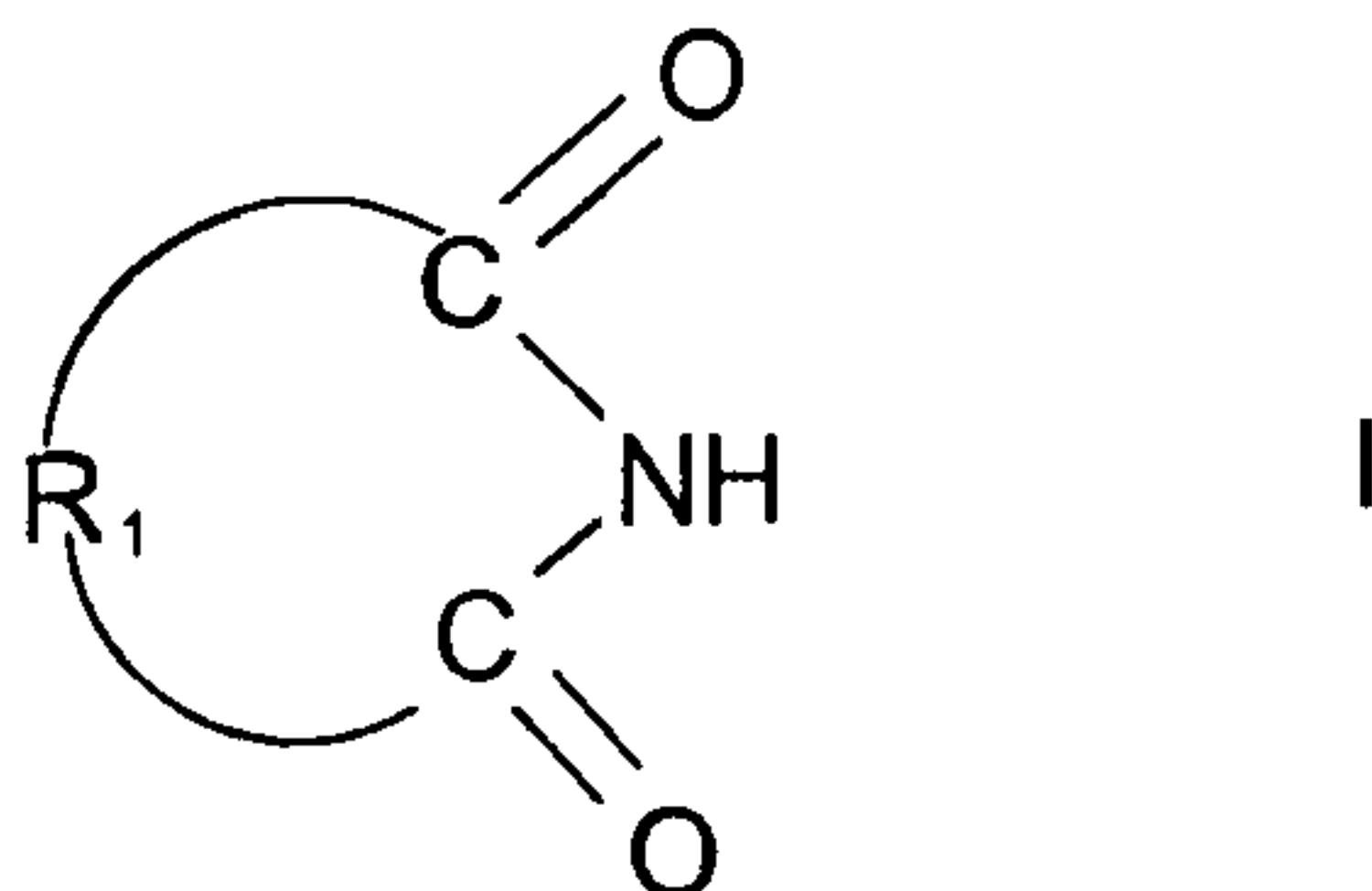
20 Sur un lit catalytique composé de 4 ml d'oxyde de titane (anatase) placé entre 2 couches de 5 ml de poudre de verre chauffé à 275°C et balayé par un courant d'azote de 3 l/h, on injecte une solution composée de 1 g de mélange d'imides en solution dans 8 ml de méthanol à un débit de 5 ml/h. En sortie de réacteur, les gaz sont condensés dans une recette placée dans un bain de glace. Après 6 heures de réaction , les produits obtenus sont analysés par CPG . On obtient pour une conversion des imides de 62% un rendement en diesters méthyliques de 30%.

Exemple 9

Sur un lit catalytique composé de 4 ml d'oxyde de titane (anatase) placé entre 2 couches de 5 ml de poudre de verre chauffé à 275°C et balayé par un courant d'azote de 3 l/h, on injecte une solution composée de 1 g de mélange d'imides en solution dans 8 ml de pentanol-1 à un débit de 5 ml/h. En sortie de réacteur, les gaz sont condensés dans une recette placée dans un bain de glace. Après 6 heures de réaction , les produits obtenus sont analysés par CPG . On obtient pour une conversion des imides de 70% un rendement en diesters pentyliques de 45%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de composés diesters, caractérisée en ce que:
on prépare un composé imide de formule générale I:



dans laquelle R_1 représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 2 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié,
par hydrolyse d'un composé dinitrile de formule générale III:



10

dans laquelle R_1 a la signification indiquée ci-dessus, l'hydrolyse du composé dinitrile étant mise en œuvre en phase vapeur en présence d'un catalyseur solide, et

on fait réagir le composé imide de formule générale I ainsi préparé avec un alcool de formule générale II:



20

dans laquelle R_2 représente un radical hydrocarboné comprenant optionnellement des hétéroatomes, linéaire ou ramifié, aliphatique, cycloaliphatique aromatique ou arylalkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les deux étapes d'hydrolyse et de réaction entre l'alcool et l'imide sont réalisés simultanément dans un seul réacteur.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité d'alcool R_2OH et d'eau mise en œuvre sont déterminées pour avoir un rapport molaire R entre le nombre de molécules d'alcool et le nombre de molécules d'eau supérieur d'au moins 10% à un rapport stœchiométrique R_{stoech} entre le nombre stœchiométrique de molécules d'alcool pour transformer l'imide formé à partir du composé dinitrile en diesters et le nombre stœchiométrique de molécules d'eau nécessaire pour hydrolyser le composé dinitrile en composé imide.
- 10 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport R est supérieur à 1,1.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé dinitrile est choisi dans le groupe comprenant le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, l'adiponitrile et leurs mélanges.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alcool est choisi dans le groupe comprenant méthanol, propanol, isopropanol, alcool benzylique, éthanol, n-butanol, isobutanol, pentanols, cyclohexanol, 20 hexanol, isooctanol, 2-éthyl hexanol et leurs mélanges
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réaction d'hydrolyse est réalisée à une température inférieure à 500°C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'eau et le composé nitrile est compris entre 1 et 10.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, caractérisé en ce que le catalyseur solide est choisi parmi les oxydes métalliques, les

hétéropolyacides, les zéolithes de type pentasil et faujasite, les argiles, les phosphates métalliques, l'oxyde de titane, les mélanges silice/alumine et analogues.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'argile est choisie parmi les kaolins, les serpentines, les smectites ou montmorillonites, les illites ou micas, les glauconites, les chlorites ou vermiculites, les attapulgites ou sépiolites, les argiles à couches mixtes, les allophanes ou imogolites et les argiles à haute teneur en alumine.

10

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'argile est une montmorillonite.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que l'argile est pontée.

13. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur particulière obtenu par mise en forme d'au moins un oxyde minéral simple ou mixte d'au moins un élément choisi dans le groupe consistant en le silicium, l'aluminium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le molybdène, le fer, les terres rares, et en ce qu'il comprend au moins une macroporosité caractérisé par un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 500 Å, supérieur ou égal à 5ml/100g.

20

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le catalyseur particulière présente une surface spécifique supérieure à 10 m²/g et un volume poreux total supérieur ou égal à 10 ml/100 g, le volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 500 Å étant supérieur ou égal à 10 ml/100 g.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface spécifique supérieure à 50 m²/g.

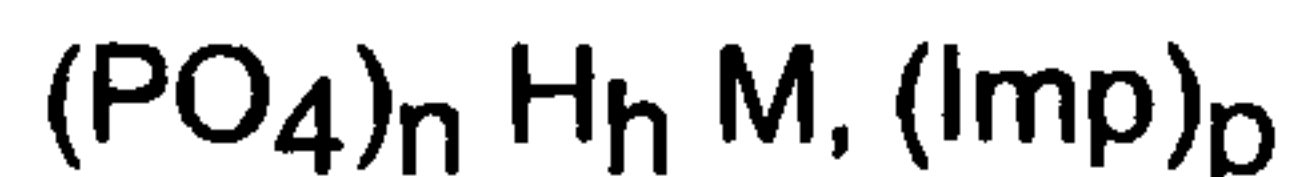
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le catalyseur présente un volume poreux total supérieur ou égal à 20 ml/100g avec un volume poreux correspondant aux pores de diamètre supérieur à 70 Å supérieur ou égal à 20 ml/100g.

10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le catalyseur particulaire est un oxyde d'aluminium.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le catalyseur particulaire comprend au moins un élément choisi dans le groupe consistant en le silicium, le titane, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le tungstène, le molybdène, le fer et les terres rares ou au moins un composé oxygéné d'au moins un élément choisi dans le groupe consistant en les éléments appartenant aux groupes 1 à 16 de la classification universelle des éléments (nouvelle classification), cette liste incluant également les terres rares, déposé ou adsorbé sur le catalyseur particulaire en oxyde minéral simple ou mixte.

20

19. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le catalyseur est un phosphate métallique de formule générale:



dans laquelle :

- M représente un élément divalent, trivalent, tétravalent ou pentavalent choisi dans les groupes 2a, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8, 2b, 3a, 4a et 5a de la classification périodique des éléments ou un mélange de plusieurs de ces éléments ou M=O,

- Imp représente un composé d'imprégnation basique constitué d'un métal alcalin ou alcalino-terreux ou de mélanges de plusieurs de ces métaux, associé à un contre-anion pour assurer la neutralité électrique,
- n représente 1, 2 ou 3,
- h représente 0, 1 ou 2,
- p représente un nombre compris entre 0 et 1/3 et correspond à un rapport molaire entre l'imprégnant Imp et l'imprégné $(\text{PO}_4)_n \text{H}_h \text{M}$.

10 20. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le catalyseur est un pyrophosphate de terres rares.

21. Procédé selon la revendication 9, 19, ou 20, caractérisé en ce que le catalyseur est un mélange de pyrophosphate de terre rare et d'orthophosphate de terre rare.

22. Procédé selon la revendication 9 ou 19, caractérisé en ce que le catalyseur est un mélange d'orthophosphate de terre rare et d'acide phosphorique.