



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2527603 A1 2006/05/23

(21) **2 527 603**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2005/11/21

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2006/05/23

(30) Priorité/Priority: 2004/11/23 (FR04/12.414)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 67/54* (2006.01),
C07C 67/48 (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
THURIER, CYRIL, FR;
OLIVIER-BOURBIGOU, HELENE, FR;
DIXNEUF, PIERRE, FR;
HILLION, GERARD, FR

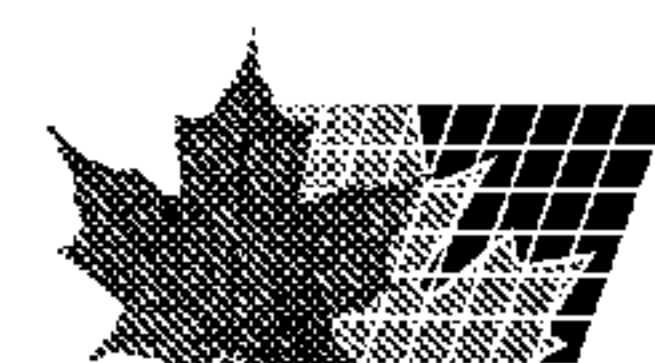
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE CO-PRODUCTION D'OLEFINES ET D'ESTERS PAR ETHENOLYSE DE CORPS GRAS
INSATURES DANS DES LIQUIDES IONIQUES NON-AQUEUX

(54) Title: OLEFIN AND ESTER CO-PRODUCTION PROCESS BY ETHENOLYSIS OF UNSATURATED FATTY
SUBSTANCES IN NON-AQUEOUS IONIC LIQUIDS

(57) **Abrégé/Abstract:**

Un procédé dans lequel on fait réagir, par une réaction de métathèse, un corps gras insaturé avec de l'éthylène, en présence d'au moins un liquide ionique non-aqueux, permet de produire à la fois une fraction oléfinique et une composition d'esters de monoalcool ou de polyol. Appliqué plus particulièrement à une huile de tournesol oléique, à une huile de colza oléique, ou à un mélange d'esters de monoalcool desdites huiles, le procédé permet de produire à la fois une fraction oléfinique et une composition d'esters de monoalcool ou de glycérol dont en général plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.



ABRÉGÉ

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

Appliqué plus particulièrement à une huile de tournesol oléique, à une huile de colza oléique, ou à un mélange d'esters de monoalcool desdites huiles, le procédé permet de produire à la fois une fraction oléfinique et une composition d'esters de monoalcool ou de glycérol dont en général plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.

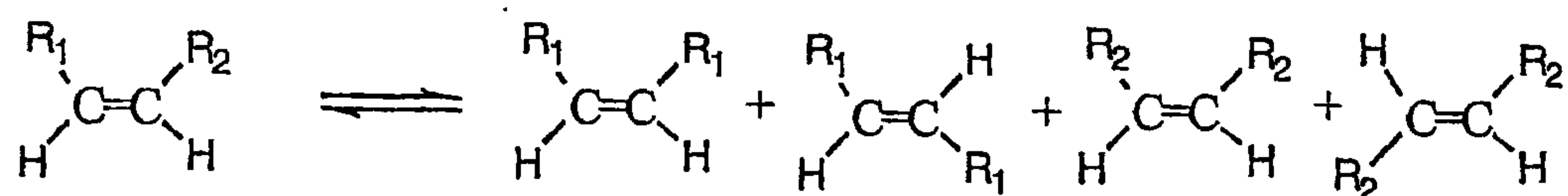
Procédé de co-production d'oléfines et d'esters par éthénolyse de corps gras insaturés dans des liquides ioniques non-aqueux

L'invention concerne la coproduction d'oléfines et d'esters par métathèse par l'éthylène (ou éthénolyse) de corps gras insaturés, en présence d'un catalyseur et d'au moins un liquide ionique non-aqueux.

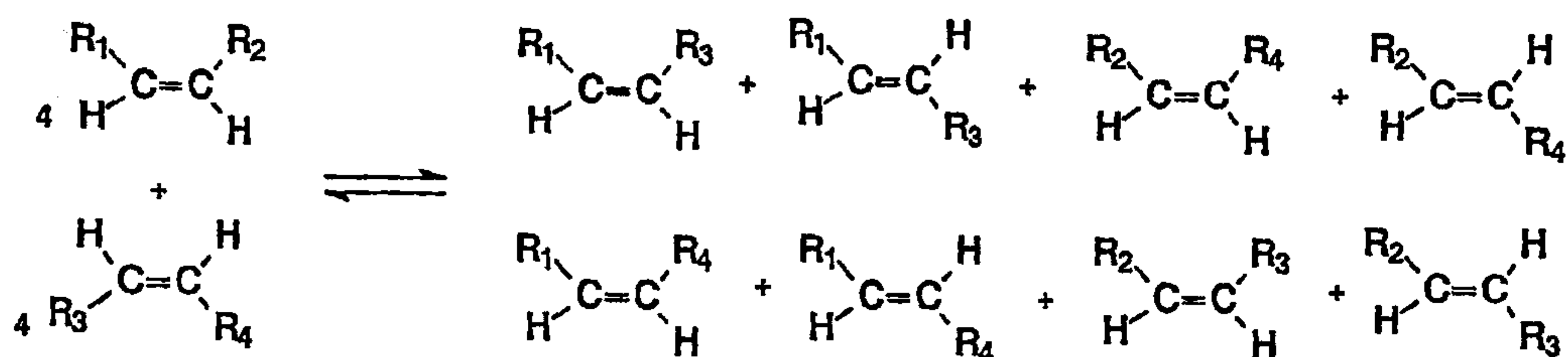
Art antérieur

5 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 "self métathèse" ou "homométathèse" (c'est-à-dire de métathèse d'une molécule d'oléfine sur une molécule de la même oléfine) :



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

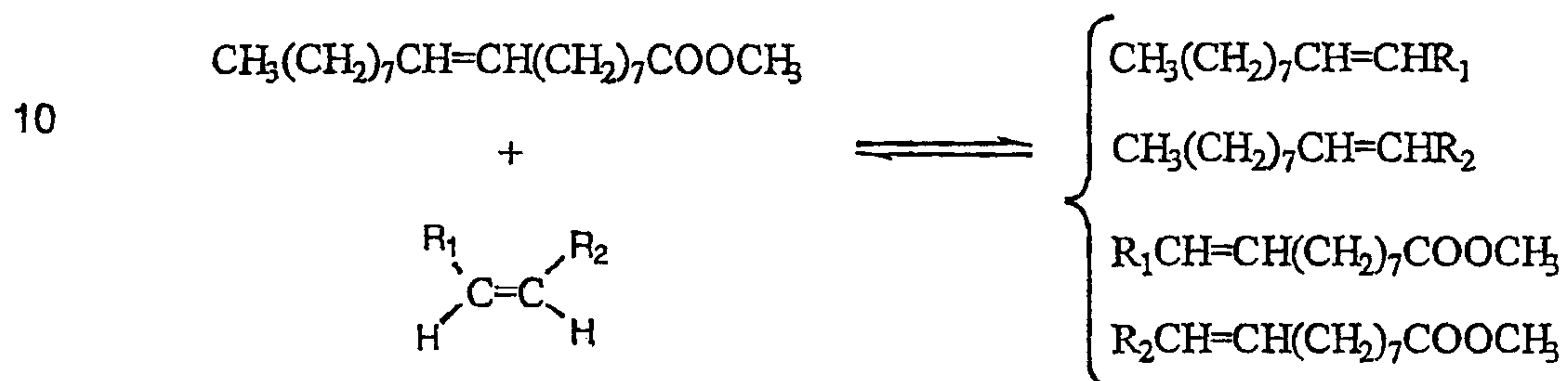


20 La réaction de métathèse des oléfines est une réaction équilibrée. Elle peut se produire en présence d'une grande variété de catalyseurs, le plus souvent à base de métaux de transition des groupes IVA à VIII, parmi lesquels le tungstène, le molybdène, le rhénium et le ruthénium, soit en phase homogène,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

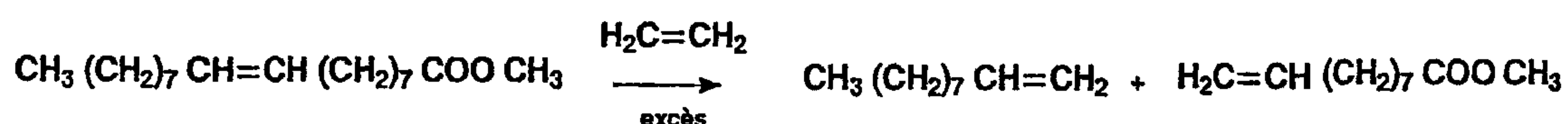
- K. J. Ivin and J. C. Mol dans "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", San Diego, Academic Press (1997) ;
- 25 • "Handbook of Metathesis" R.H. Grubbs (Ed) Wiley-VCH, Weinheim (2003) ;
- J. C. Mol "Industrial Applications of Olefin Metathesis" *J. Mol. Catal.* 213, 39 (2004) ;

- 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.

5 Si l'une des oléfines est un ester d'acide gras insaturé, représenté par exemple par l'oléate de méthyle, la réaction conduit à l'obtention d'une ou plusieurs oléfines et d'un ou plusieurs esters insaturés. La réaction peut s'écrire :



15 Si l'oléfine $\text{R}_1\text{HC}=\text{CHR}_2$ est l'éthylène et qu'elle est utilisée en un excès suffisant pour déplacer l'équilibre, la réaction peut conduire à une alpha-oléfine et à un ester insaturé, qui sont, dans le cas particulier envisagé, le décène-1 et le 9-décénoate de méthyle. La réaction particulière peut s'écrire :



20 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'une alpha-oléfine, dans le cas particulier envisagé le décène-1, qui est un intermédiaire recherché pour la pétrochimie, habituellement entièrement fabriqué à partir de matières premières
25 fossiles comme l'éthylène.

Cette réaction de métathèse par éthénolyse 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 hétérogènes à base de rhenium 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.

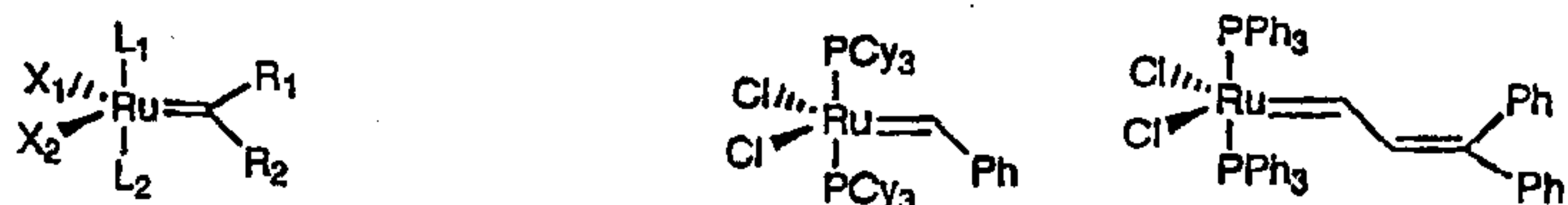
Leur utilisation pour catalyser la métathèse des huiles végétales a été largement moins étudiée. On peut trouver néanmoins les références suivantes :

La demande internationale WO-A-96/04289 (R. Grubbs et al.) décrit l'éthénolyse de l'oléate de méthyle avec des complexes de type 1 (Figure 1 ci-dessous). En présence d'un excès d'éthylène (100 psi) la réaction conduit à un mélange de décènes (43 %), de décénoate de méthyle (46 %) et en plus à des produits d'homométathèse (5 %).

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.) 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, se qui limite leur sélectivité pour la production d'oléfines alpha.

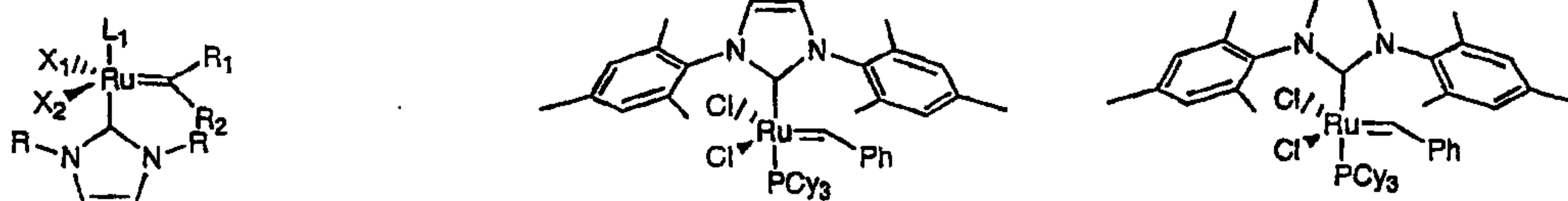
La demande internationale WO-A-02/076920 (Newman et al.) décrit la mise en œuvre de complexes du ruthénium de type 3 (Figure 1 ci-dessous) en milieu homogène ou supporté sur polymères, par exemple de type polystyrène. La particularité de ces complexes par rapport aux précédents est qu'ils portent un 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



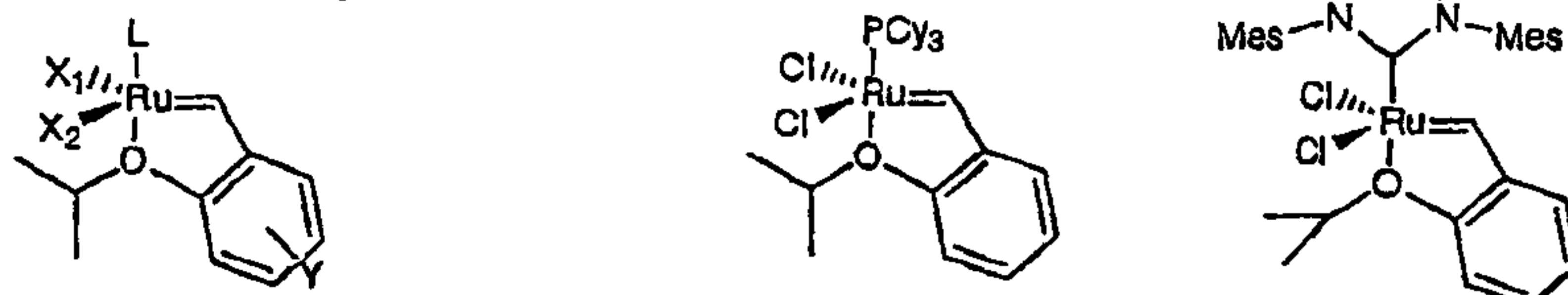
exemples de complexes de type 1

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

Figure 1

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
5 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
10 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
15 ROMP) et ne décrivent pas d'exemples de « cross »-métathèse.

L'éthénolyse des corps gras insaturés n'est pas décrite dans les liquides ioniques. Or il a été montré (B.R. Maughon et coll. *Organometallics*, 23, 2027, 2004) que :

- d'une part, la sélectivité de la réaction pour l'oléfine terminale (par exemple
20 le décène-1) dépend du niveau de conversion du substrat (par exemple de l'oléate de méthyle) : plus la conversion est élevée, plus la sélectivité chute ;
- d'autre part, la perte d'activité du catalyseur pouvait être attribuée en partie à la présence, et à la concentration, de l'oléfine terminale dans le milieu.

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

- de mettre au point un catalyseur stable, sélectif pour l'éthénolyse (éviter l'homométathèse) et peu isomérisant de la double liaison ;
- un procédé dans lequel l'oléfine alpha co-produite durant la réaction soit
30 sélectivement extraite du milieu réactionnel, ceci afin d'éviter son effet inhibiteur sur le catalyseur ;
- un procédé dans lequel le catalyseur est recyclable et réutilisable.

L'invention a pour objet un procédé impliquant la métathèse de corps gras insaturés avec un excès d'éthylène, 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 de métathèse de corps gras choisis parmi les huiles de tournesol oléiques, les huiles de colza oléiques et les esters de monoalcools de ces huiles.

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.

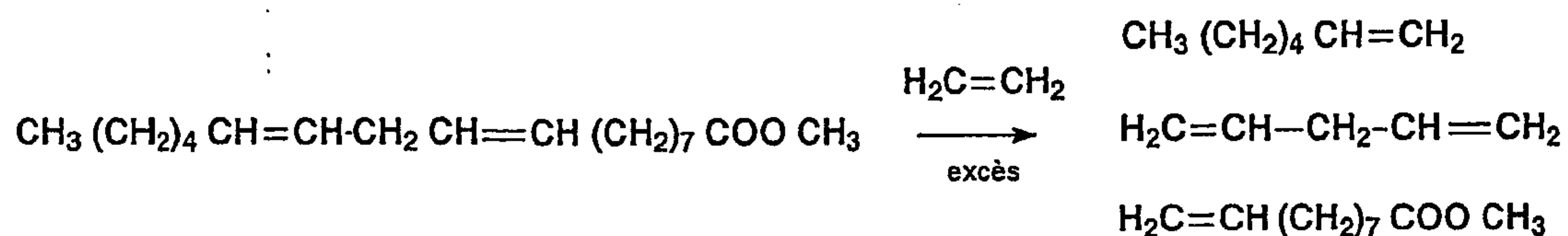
La charge

Le procédé de métathèse de l'invention s'adresse à tout corps gras comprenant au moins un ester formé entre au moins un acide monocarboxylique par exemple d'au moins 12 atomes de carbone comportant au moins une insaturation éthylénique et au moins un composé aliphatique saturé hydroxylé (monoalcool ou polyol), le monoalcool étant par exemple un monoalcool de 1 à 8 atomes de carbone, et un polyol particulier étant le glycérol (cas des huiles végétales insaturées).

Plus particulièrement, le procédé de l'invention peut s'appliquer aux esters de l'acide oléique, acide gras dont la chaîne est porteuse d'une seule insaturation. Dans ce cas, la réaction d'éthénolyse conduit à la formation de seulement deux produits, le décène-1 et un ester de l'acide 9-décénoïque. Cependant, il n'existe pas dans la nature de corps gras d'origine végétale ou animale 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 dans des conditions délicates et donc coûteuses.

Si l'une des oléfines est un ester d'acide gras di-insaturé, tel qu'un ester méthylique de l'acide linoléique et l'autre oléfine de l'éthylène, utilisé en un excès suffisant, la réaction de métathèse conduira à l'obtention d'une oléfine, l'heptène-1, d'une di-oléfine, le pentadiène-1,4 et d'un ester insaturé, le 9-décénoate de méthyle.

5 La réaction peut s'écrire :

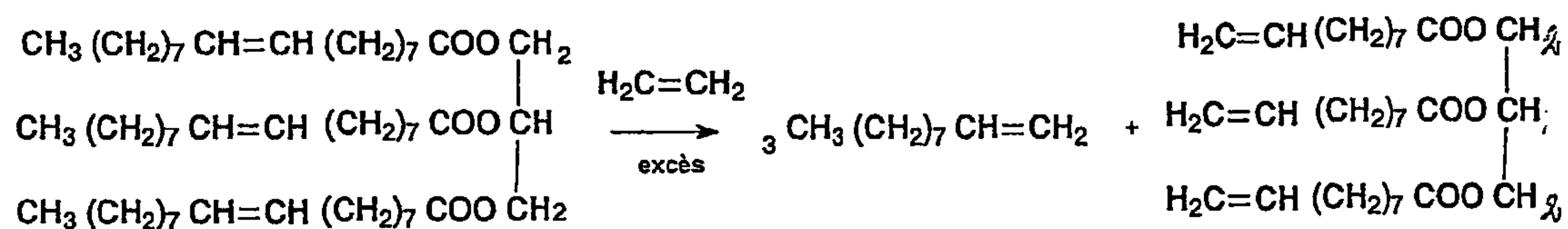


Dans cette réaction, on suppose que la réaction de métathèse par éthénolyse est complète, c'est-à-dire que toutes les insaturations de la chaîne linoléate ont réagi avec l'éthylène utilisé en excès. Cependant, une réaction de métathèse incomplète, c'est-à-dire impliquant une seule des deux insaturations de la chaîne linoléate, pourra conduire aux produits suivants :



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 possible sera d'autant plus important que le nombre d'insaturations portées par la chaîne sera élevé.

15 La réaction de métathèse par éthénolyse peut également s'appliquer, non plus à un ester de monoalcool d'acide gras insaturé, mais au triglycéride correspondant. La réaction pourrait par exemple s'écrire :



20 Si l'on applique cette réaction de métathèse par éthénolyse, 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 la métathèse par éthénolyse de chacune des chaînes grasses impliquées.

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.

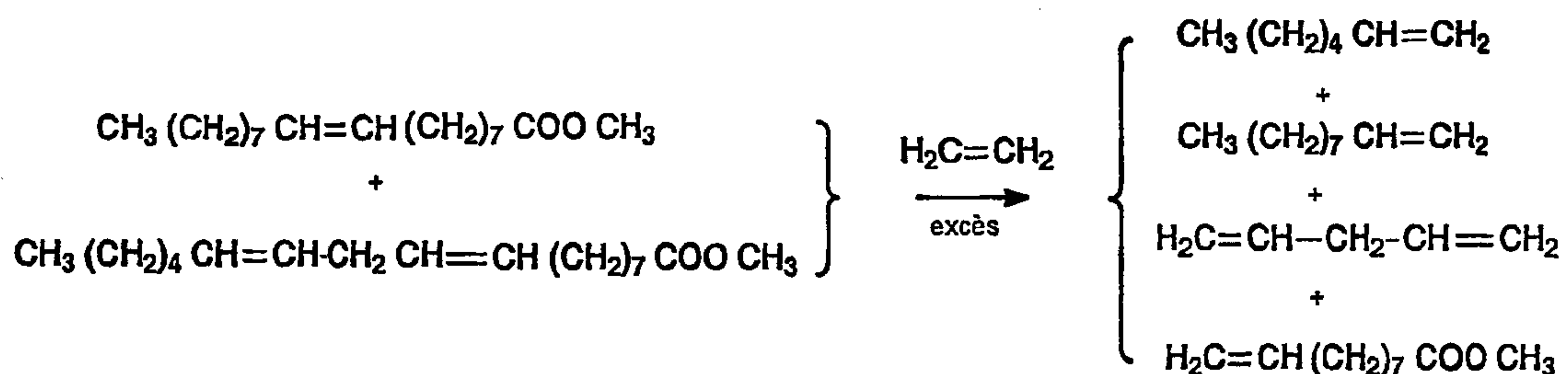
L'obtention de produits riches en décène-1 implique l'utilisation d'une matière première riche en esters de l'acide oléique.

L'huile végétale considérée (ou l'ester de monoalcool de cette huile) est choisie parmi l'huile de tournesol oléique ou l'huile de colza oléique (ou les esters de monoalcool de ces huiles). Ces huiles particulières et les esters de monoalcools dérivés de ces huiles sont caractérisés par leur composition en acides gras, notamment par la nature et la proportion de leurs acides gras insaturés. Dans ces huiles ou dans les esters de monoalcool de ces huiles, en général au moins 80 % des chaînes d'acides gras sont constituées de chaînes oléiques, la teneur en chaînes grasses linoléiques n'excède pas 12 % et la teneur en chaînes grasses linoléniques n'excède pas 0,3 %. Aucune autre chaîne oléfinique n'est présente dans ces huiles ou dans les esters de monoalcool de ces huiles à une teneur supérieure à 0,3 %, tandis que la teneur en chaînes saturées par exemple palmitique ou stéarique est comprise entre 5 % et 15 %.

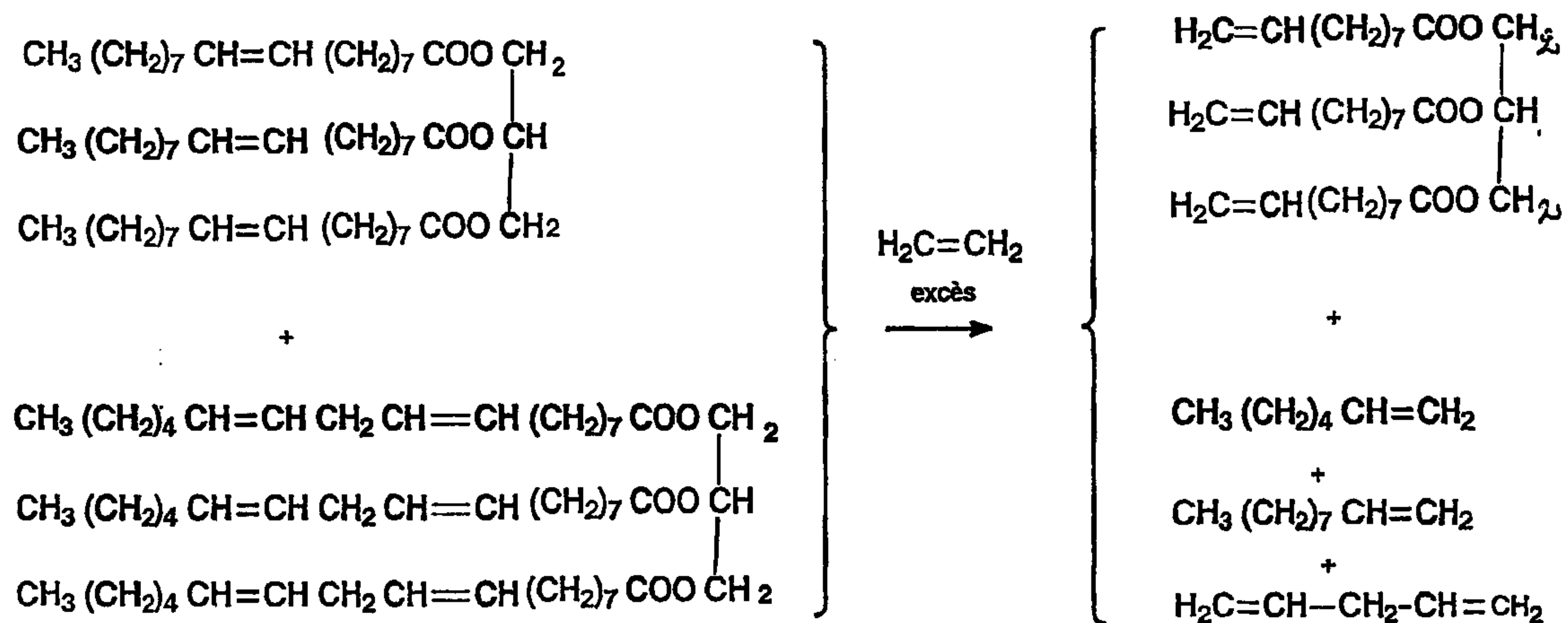
Ces huiles peuvent être utilisées sous leur forme naturelle triglycéride ou sous la forme d'un mélange d'esters de monoalcool, comme par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol ou plus généralement tout monoalcool renfermant de 1 à 8 atomes de carbone.

Les réactions et les produits formés sont les suivants :

- dans le cas d'un ester d'un monoalcool représenté par exemple par du méthanol d'une huile de tournesol oléique ou de colza oléique :



- dans le cas d'une huile de tournesol oléique ou d'une huile de colza oléique :



5 Dans tous les cas, les esters d'acides gras saturés présents dans l'huile de tournesol oléique ou l'huile de colza oléique ou dans les esters de monoalcools de ces huiles ne sont pas réactifs dans les réactions de métathèse et sont retrouvés à la fin de l'opération. Ils ne sont donc pas représentés ici dans les équations.

Dans tous les cas, lorsque la réaction de métathèse est complète, on peut classer les produits obtenus en quatre familles :

- les monooléfines de type alpha-oléfines : décène-1 et heptène-1 ;
- une dioléfine, le pentadiène-1,4 ;
- 10 • les esters insaturés, qu'ils soient sous la forme 9-décénoate de monoalcool ou sous la forme de triglycéride de l'acide 9-décénoïque ;
- les esters saturés présents dans la matière première et qui ne sont pas concernés par la réaction de métathèse.

15 Si la réaction de métathèse n'est pas complète, s'ajouteront à ces produits des esters des acides oléique et linoléique résiduels sous la forme d'esters de monoalcool ou sous la forme de triglycérides.

20 Le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape de séparation des oléfines par évaporation. En effet, on peut aisément séparer les monooléfines (décène-1 et heptène-1) et la dioléfine (pentadiène-1,4) du milieu réactionnel par évaporation, leurs températures d'ébullition respectives étant de 166,5°C, 94°C et 26°C, donc très inférieures à celle des esters présents et formés.

Dans le procédé selon la présente invention, on peut ensuite soumettre le mélange d'oléfines isolé précédemment à une distillation visant à séparer le 1,4-pentadiène, le 1-heptène et le 1-décène, ainsi que tout excès d'éthylène.

L'éthylène en excès peut être réutilisé lors d'une nouvelle réaction de métathèse, tandis que chacune des autres mono- (ou di-)oléfines peut être valorisée et utilisée séparément.

Après évaporation de la fraction purement oléfinique (mono- et di-oléfines), le milieu réactionnel résiduel contient en conséquence un mélange d'esters, c'est-à-dire un ester de l'acide 9-décénoïque sous la forme ester de monoalcool ou sous la forme triester du glycérol, selon la matière première utilisée (huile ou ester de monoalcool de cette huile), et aussi les esters des acides saturés présents dans la matière première, c'est-à-dire les esters des acides palmitique et stéarique sous la forme esters de monoalcool ou sous la forme triesters du glycérol, selon la matière première utilisée. Ces structures saturées n'étant pas concernées par la réaction de métathèse.

Cette fraction ester peut être définie par sa composition, qui découle de la composition de l'huile ou du mélange d'esters de monoalcool d'huile utilisé au départ.

A partir d'une huile telle que définie précédemment (huile de tournesol oléique ou l'huile de colza oléique) ou d'un mélange d'esters de monoalcool d'une de ces huiles, la composition en mono- et di-oléfines pourra être telle qu'indiquée plus loin.

Ainsi, par réaction de métathèse de l'huile de tournesol oléique ou de l'huile de colza oléique ou de leurs esters de monoalcool avec une oléfine particulière telle que l'éthylène, utilisé en excès, il est possible d'obtenir isolément :

- d'une part, une fraction oléfinique renfermant majoritairement (c'est-à-dire au moins 80 %) du décène-1, ainsi que de l'heptène-1 et du penta-diène-1,4 ;
- et d'autre part, une composition d'esters de monoalcool ou du glycérol riche en ester d'acide insaturé en C10.

A partir d'une huile dont plus de 80 % des chaînes grasses sont constituées d'acide oléique ou d'un mélange d'esters de monoalcool d'une telle huile, une réaction de métathèse par éthénolyse conduira, si le rendement de cette réaction est au moins de 80 %,

- d'une part, à une fraction oléfinique majoritaire en décène-1 ;
- et d'autre part, après élimination par évaporation des mono- et di-oléfines, à un mélange d'esters dont plus de la moitié des chaînes sera constituée de chaînes insaturées en C10. Une telle composition ne correspond à aucun corps gras connu.

Un tel mélange d'esters est caractéristique en ce que sa concentration en chaînes insaturées en C10 est très élevée. Il est caractérisé également par la position de l'insaturation située entre l'atome de carbone en position 9 et celui en position 10 sur la chaîne carbonée. Cette position de l'insaturation est différente de celle observée dans les produits naturels.

On peut considérer par exemple un ester méthylé d'une huile de tournesol oléique dont la composition est la suivante :

- | | | |
|----|--------------------------|-----------------------|
| | - oléate de méthyle : | environ 83 % en masse |
| | - linoléate de méthyle : | environ 10 % en masse |
| 10 | - palmitate de méthyle : | environ 3 % en masse |
| | - stéarate de méthyle : | environ 4 % en masse. |

Lorsque la réaction de métathèse est complète - c'est-à-dire lorsque chaque insaturation portée par les chaînes grasses aura réagi avec une mole d'éthylène selon le schéma réactionnel décrit précédemment -, elle conduira à un mélange ayant la composition suivante :

- | | | |
|----|----------------------------|--------------------------|
| | - décène-1 : | environ 35,8 % en masse |
| | - heptène-1 : | environ 3,0 % en masse |
| | - pentadiène-1,4 : | environ 2,1 % en masse |
| | - 9-décénoate de méthyle : | environ 52,7 % en masse |
| 20 | - palmitate de méthyle : | environ 2,75 % en masse |
| | - stéarate de méthyle : | environ 3,65 % en masse. |

Une opération d'évaporation à une température inférieure à 180°C permettra d'isoler une coupe oléfinique ayant la composition suivante :

- | | | |
|----|--------------------|-------------------------|
| | - décène-1 : | environ 87,5 % en masse |
| 25 | - heptène-1 : | environ 7,3 % en masse |
| | - pentadiène-1,4 : | environ 5,1 % en masse. |

Ces composés pourront être séparés par distillation dans une étape ultérieure selon des méthodes connues.

La fraction ester non évaporée présentera la composition suivante :

- | | | |
|----|----------------------------|-------------------------|
| 30 | - 9-décénoate de méthyle : | environ 89,2 % en masse |
| | - palmitate de méthyle : | environ 4,6 % en masse |
| | - stéarate de méthyle : | environ 6,2 % en masse |

Cette fraction ester présente une composition tout à fait nouvelle. Aucun corps gras connu ne présente une telle composition.

Si la matière première utilisée est une huile de tournesol oléique sous sa forme triglycéride, la fraction oléfinique sera comparable et les esters obtenus seront de type triglycérides au lieu d'être sous la forme d'ester méthylique. Dans ce cas, pour un même rendement de réaction, les compositions en acides gras seront très peu différentes.

Dans le cas d'un mélange d'esters d'un monoalcool différent du méthanol, le rapport massique entre les fractions oléfinique et ester dépendra de la masse molaire du monoalcool considéré ; cependant le rapport molaire entre les produits obtenus restera identique, car il ne dépend que du rendement des réactions.

Par hydrogénation totale ou partielle ultérieure des insaturations, un tel mélange conduira à un mélange d'esters dont la composition est comparable à celle des huiles de coprah ou de palmiste ou de leurs esters dérivés, dans le sens où la majorité des chaînes sont saturées et porteuses d'un nombre d'atome de carbone inférieur à 12. Les applications connues et possibles de ces huiles - dont la culture n'est pas pratiquée à grande échelle en Europe - ou de leurs dérivés pourront être envisagées pour les fractions esters issues de la métathèse des huiles de l'invention ou de leurs esters de monoalcool. Ces applications concernent notamment la fabrication de savons par saponification, la fabrication d'acides gras par hydrolyse, etc.

Le décène-1 est un intermédiaire de synthèse très recherché. Il intervient notamment dans la fabrication de poly alpha oléfines qui sont des lubrifiants de synthèse ainsi que dans la préparation d'alcools et dans bien d'autres procédés de fabrication en chimie industrielle. Le décène-1 est généralement préparé par oligomérisation de l'éthylène, c'est-à-dire entièrement à partir d'une matière première d'origine fossile.

L'heptène-1 et le pentadiène-1,4 sont des intermédiaires de synthèse généralement issus du craquage de coupes pétrolières ou de charbon.

Par le procédé selon l'invention, ces composés sont donc accessibles, non plus uniquement à partir de matière première d'origine fossile, mais majoritairement à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse, comme l'huile de tournesol oléique ou l'huile de colza oléique. Par exemple une mole de décène-1 peut être obtenue à partir d'une chaîne d'acide gras et d'une demi-mole d'éthylène. Il faudrait 5 moles d'éthylène pour préparer 1 mole de décène-1 uniquement à partir de l'éthylène par oligomérisation de ce dernier.

Le liquide ionique

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 et/ou d'un phosphonium quaternaire et A^- représente tout
 5 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 préférence en dessous de 50°C.

Les anions A^- sont de préférence choisis parmi les anions halogénures, nitrate, sulfate, alkylsulfates, phosphate, alkylphosphates, acétate, halogéno-
 10 acétates, 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 trifluorométhylsulfonyl de formule $N(CF_3SO_2)_2^-$), le méthylure de tris-
 15 trifluorométhylsulfonyl de formule $C(CF_3SO_2)_3^-$, le méthylure de bis-trifluorométhylsulfonyl 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,
 20 tricyanométhylure, ainsi que l'anion tétrachloroaluminate, ou les anions chlorozincates.

Les cations Q^+ sont de préférence choisis dans le groupe des phosphoniums quaternaires, des ammoniums quaternaires, des guanidiniums quaternaires et des sulfoniums quaternaires.

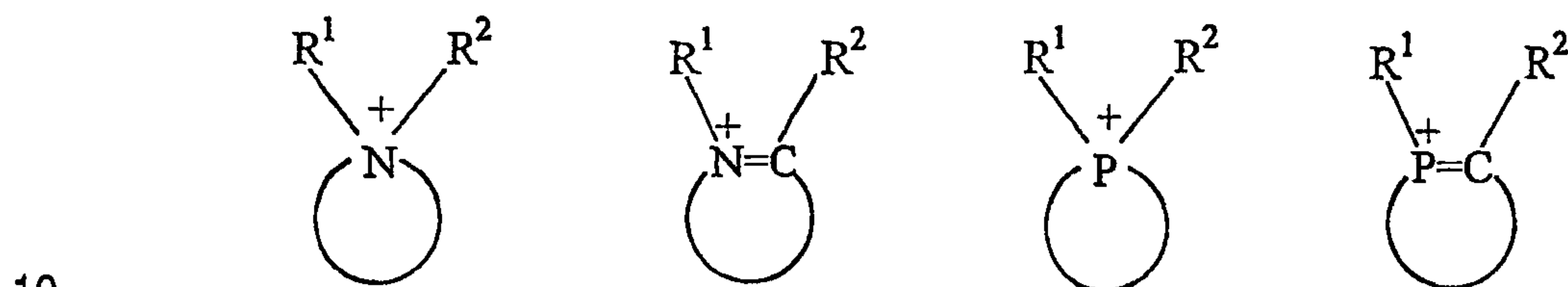
25 Dans les formules ci-après, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 représentent l'hydrogène (à l'exception du cation NH_4^+ pour $NR^1R^2R^3R^4$), de préférence un seul substituant représentant l'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbyles ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple des groupements alkyles, saturés ou non-saturés, cycloalkyles ou aromatiques, aryles ou aralkyles, éventuellement substitués, comprenant de 1 à
 30 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 NR¹R²R³R⁴⁺ et PR¹R²R³R⁴⁺, ou à l'une
5 des formules générales R¹R²N=CR³R⁴⁺ et R¹R²P=CR³R⁴⁺ dans lesquelles R¹, R², R³ et R⁴, 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 R¹ et R², identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

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

15
$$R^1R^2N=CR^3-R^7-R^3C=N^+R^1R^2 \quad \text{et} \quad R^1R^2P=CR^3-R^7-R^3C=P^+R^1R^2$$
 dans lesquelles R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont définis comme précédemment, et R⁷ représente un radical alkylène ou phénylène.

Parmi les groupements R¹, R², R³ et R⁴, on mentionnera les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle primaire, butyle secondaire, butyle tertiaire, amyle, phényle ou benzyle ; R⁷ pourra être un groupement méthylène, éthylène, propylène
20 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, le tributyl-tétradécylphosphonium.
25

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 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, 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 dérivés.

X_1 ou X_2 peuvent être liés à Y_1 ou Y_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 une phosphine, phosphite, phosphonite, phosphinite, arsine, stilbine, une oléfine ou un aromatique, un composé carbonylé, un éther, un alcool, une amine, une pyridine ou dérivé, une imine, un tioéthers, ou un carbène hétérocyclique qui répond par exemple à l'une des formules générales de la Figure 2, 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.

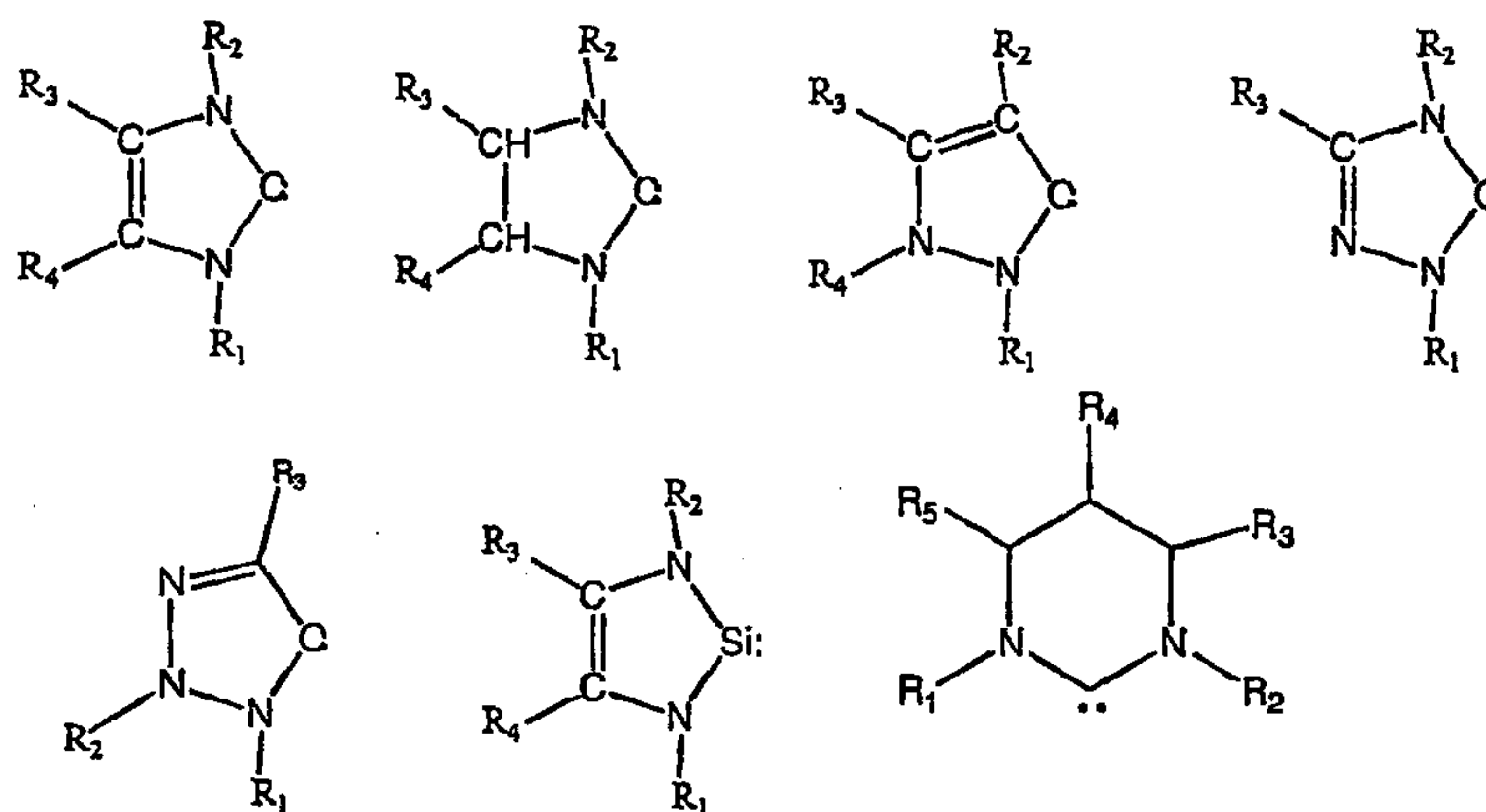


Figure 2

L_1 ou L_2 peuvent être liés au "carbène C" de façon à former un ligand bidenté ou chélate, comme indiqué dans la formule (Figure 3) dans laquelle Z représente un bi-radical 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.

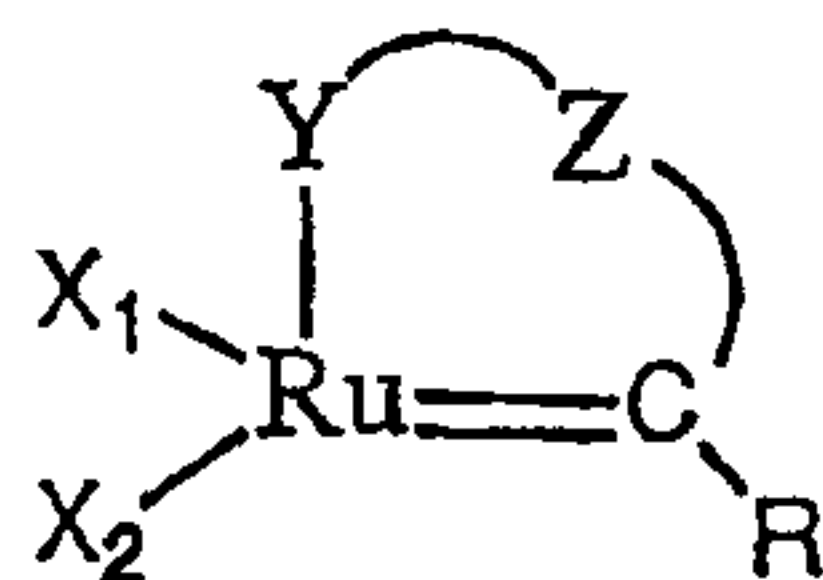


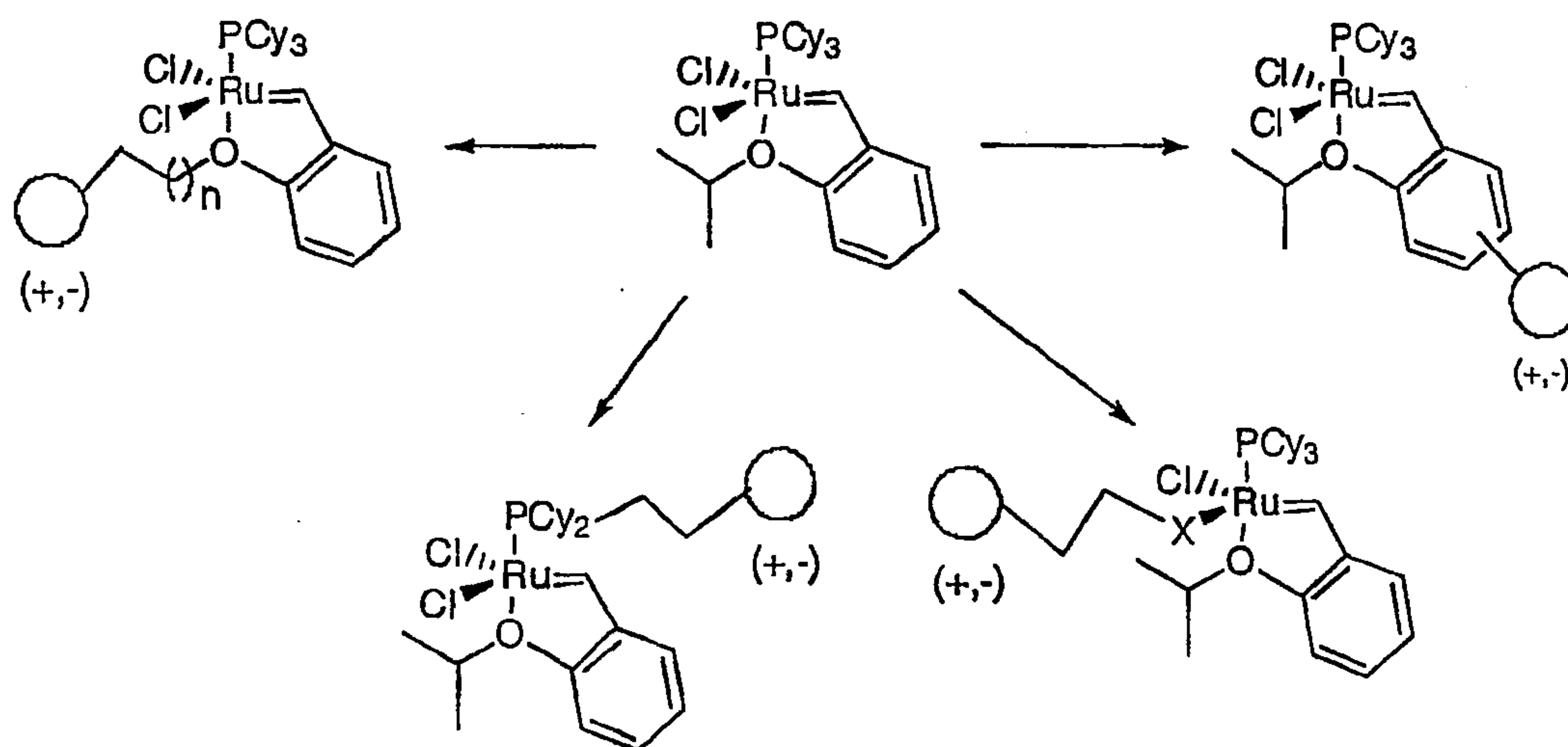
Figure 3

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 autre

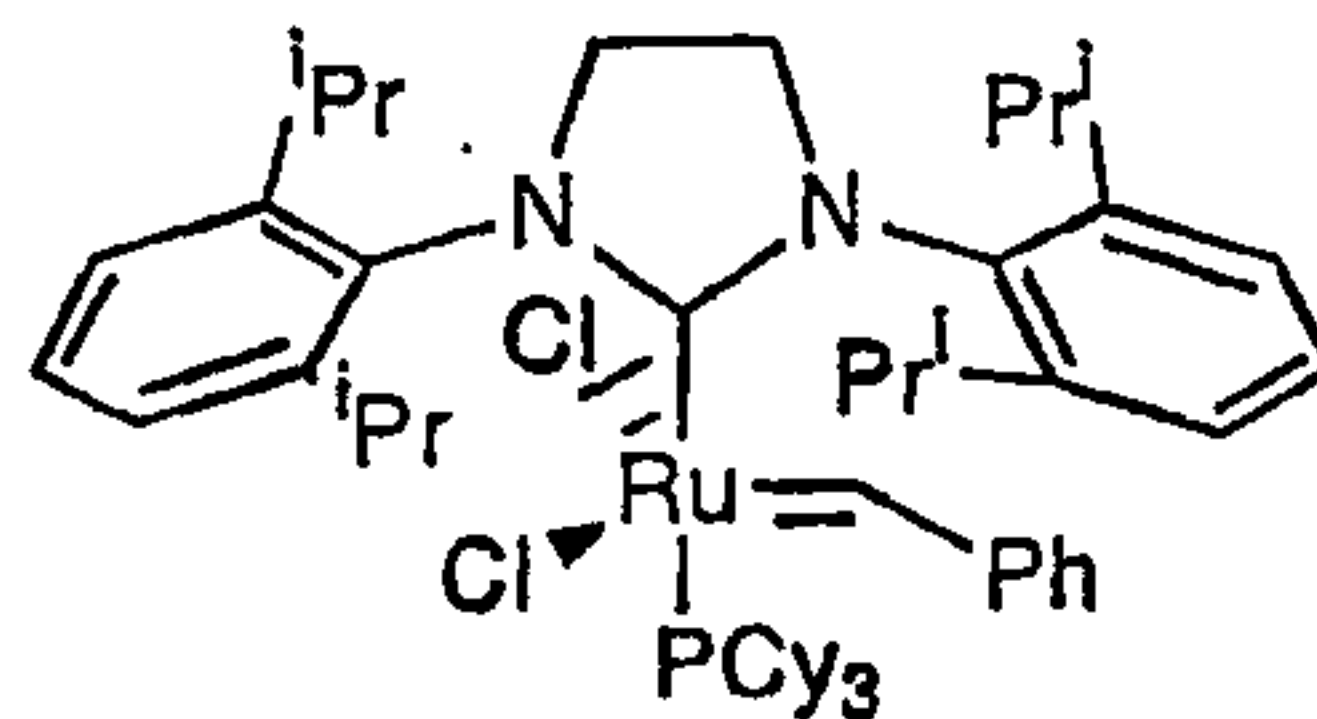
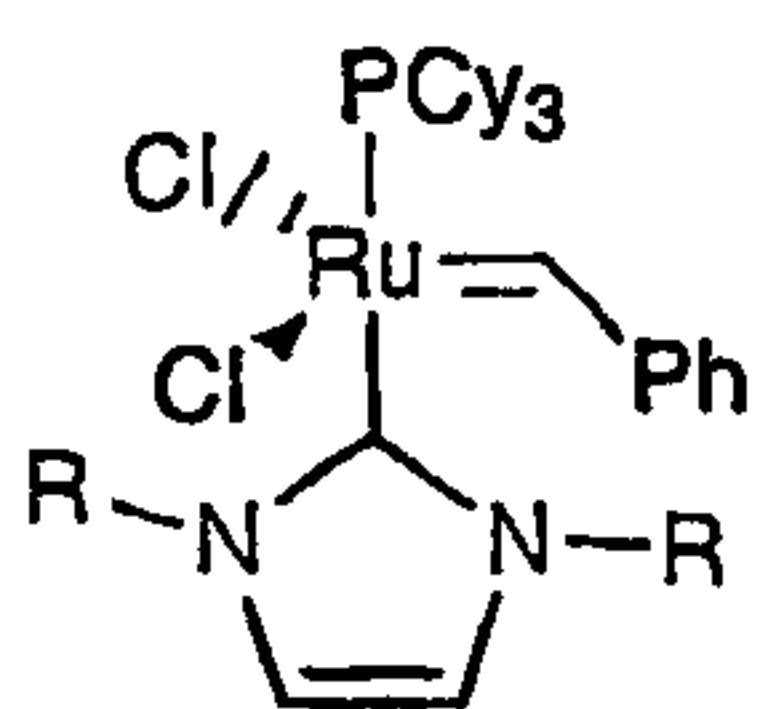
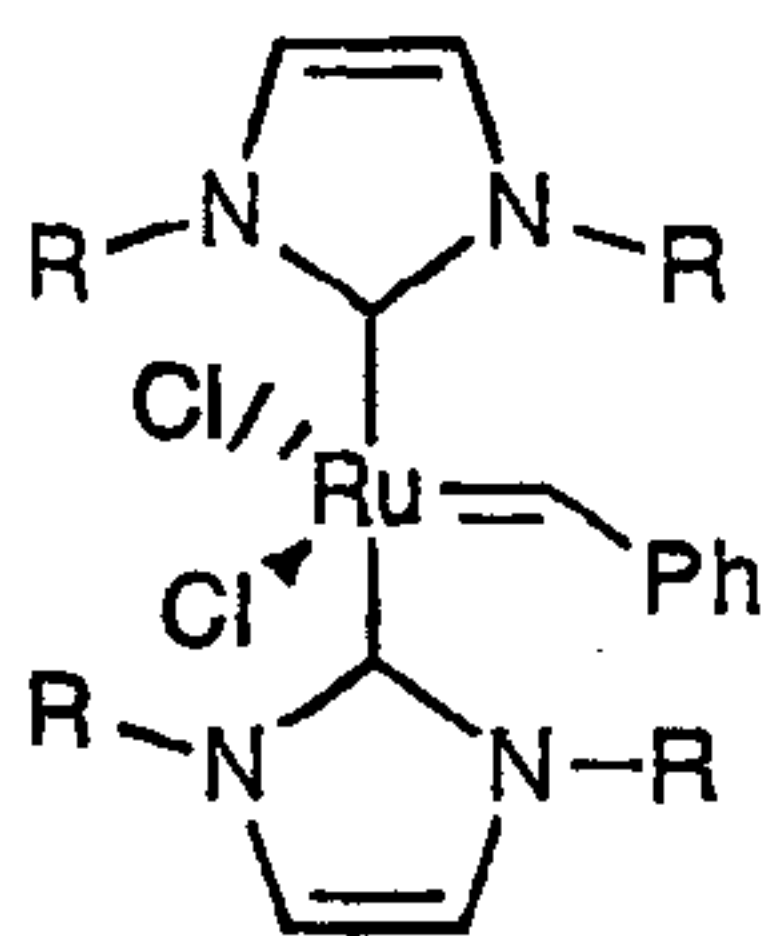
groupe hydrocarbonyle saturé ou insaturé, cyclique, branché ou linéaire, ou aromatique. A titre d'exemples, on pourra citer les complexes du ruthénium alkylidènes, ou cumulènes tels que les vinylidènes $\text{Ru}=\text{C}=\text{CHR}$ ou allénylidènes $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$ ou indénylidènes.

- 5 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 hétérocycles azoté, un sulfonate, un carboxylate, un ammonium quaternaire, un guanidinium, un phosphonium quaternaire, un pyridinium, un imidazolium, un morpholinium ou un sulfonium.

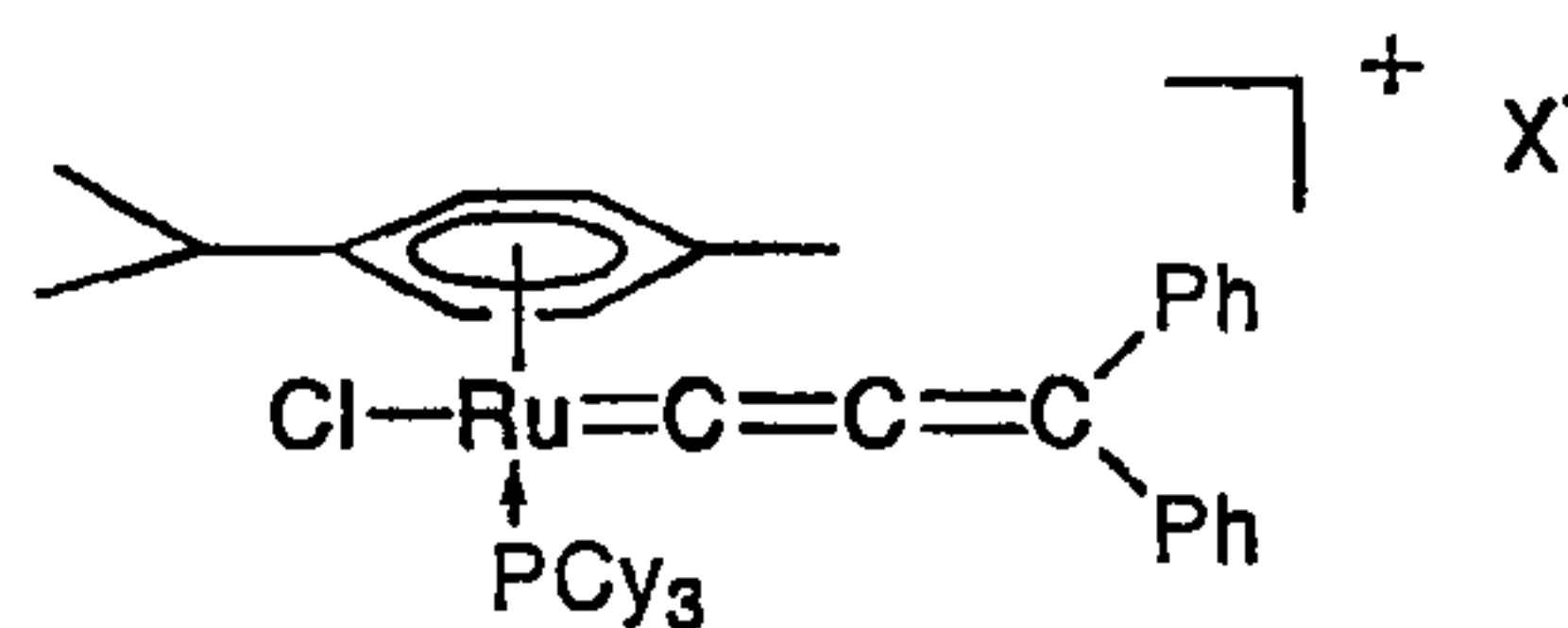
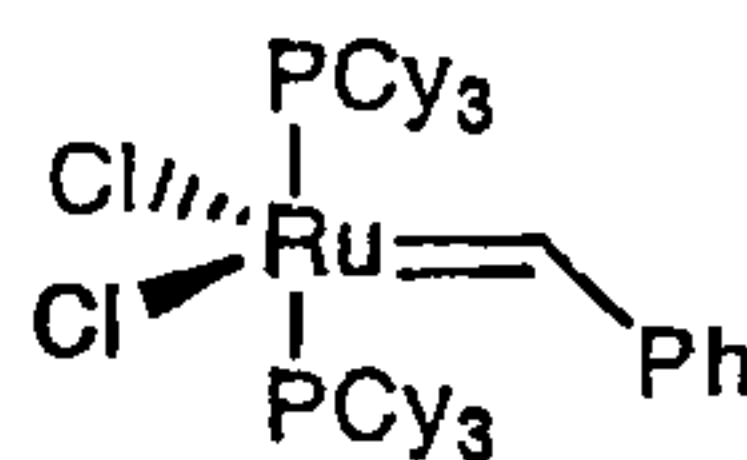
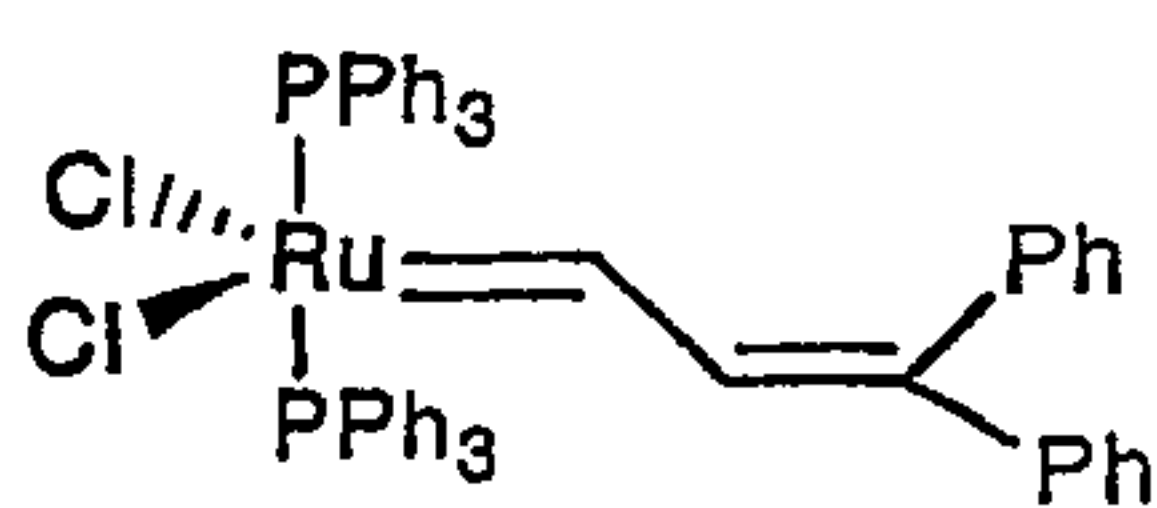
Exemples de complexes fonctionnalisés : position possibles de la fonction



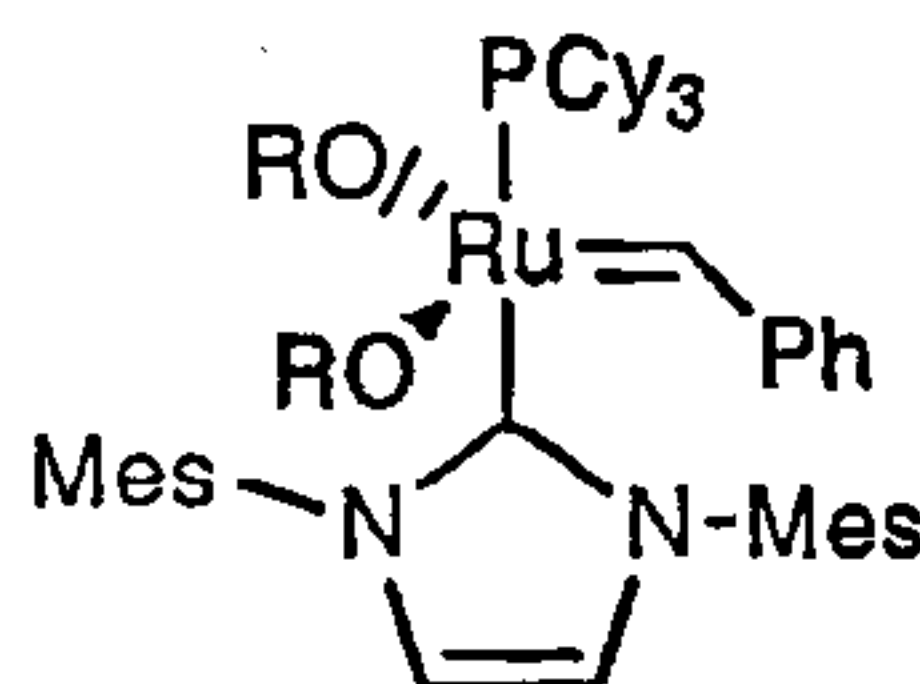
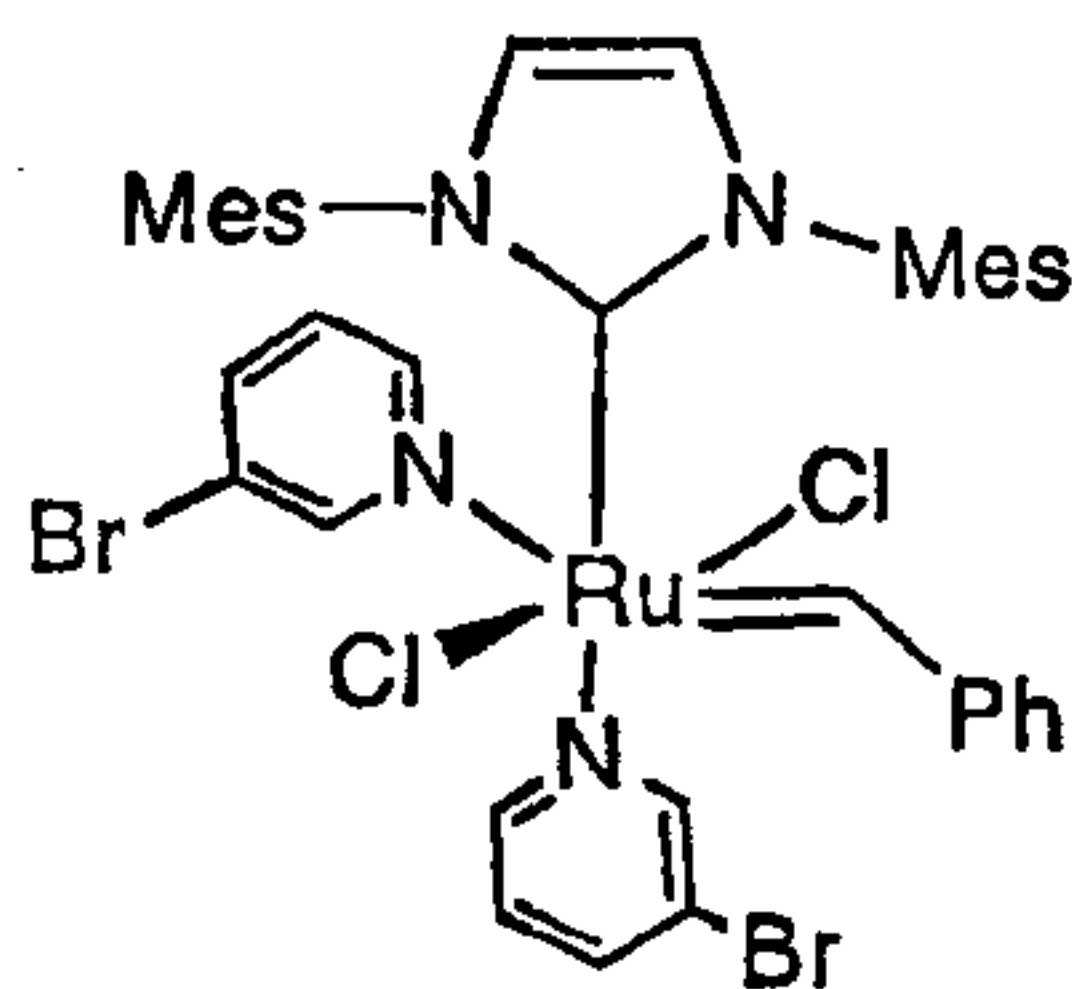
Parmi ces dérivés du ruthénium, on pourra citer les exemples suivants :



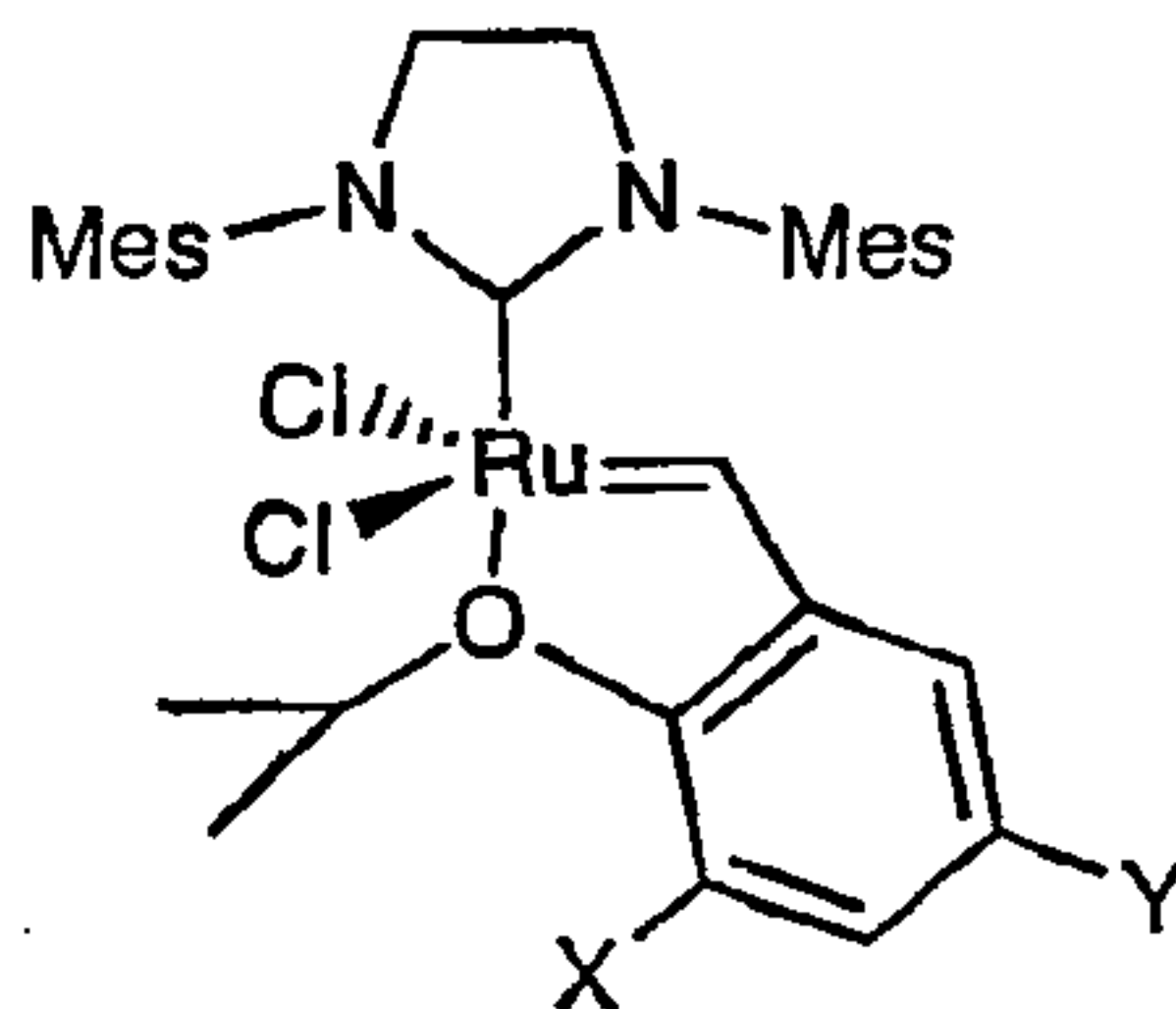
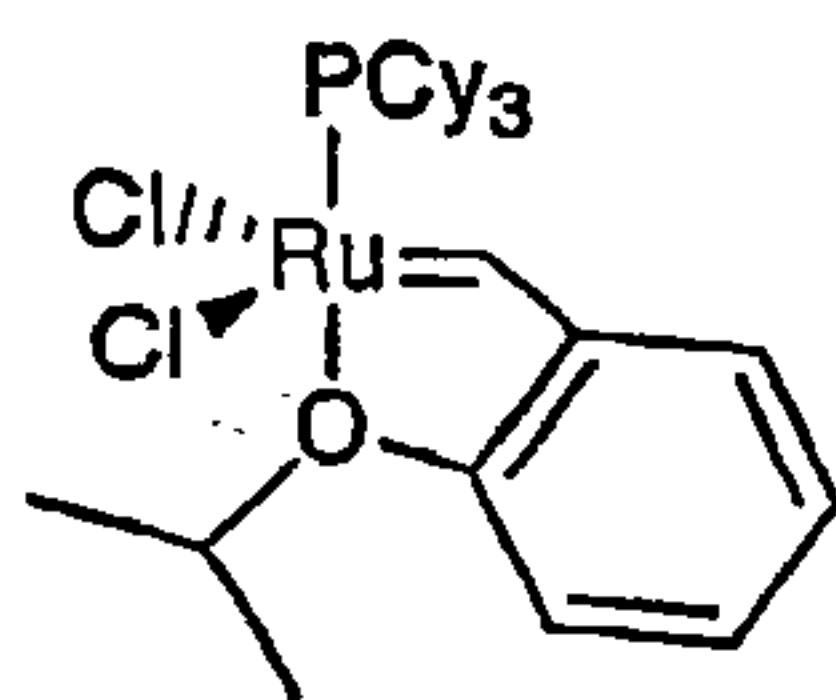
R = alkyle ou aryle



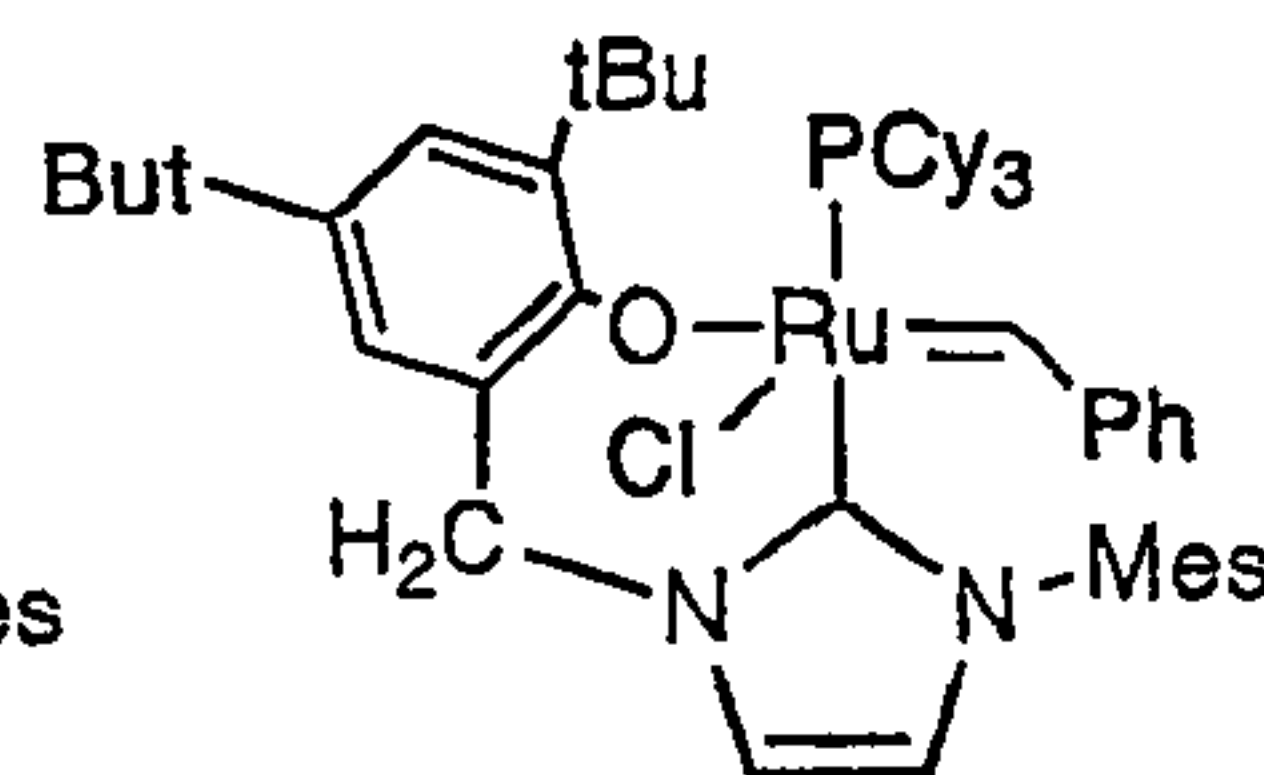
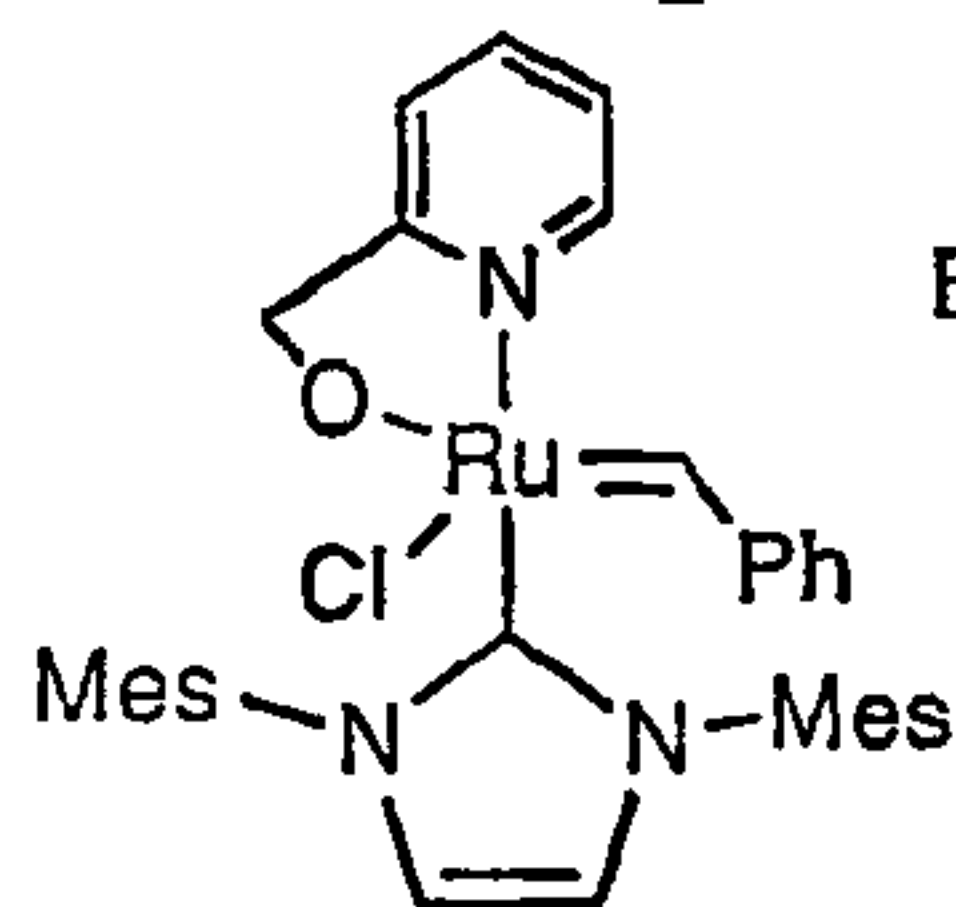
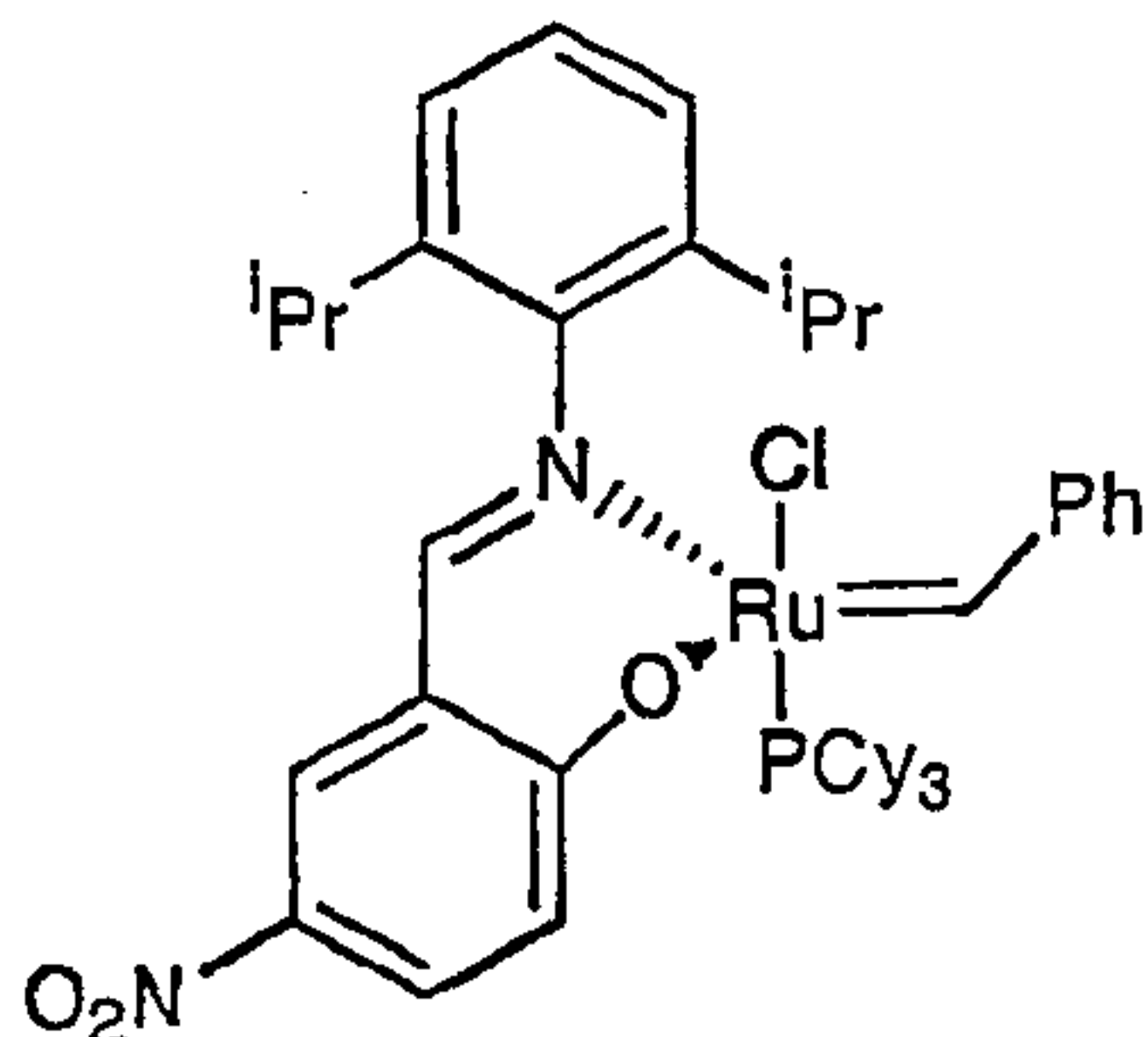
X = OTf, NTf₂, BF₄, PF₆, BPh₄
avec Tf = CF₃SO₂

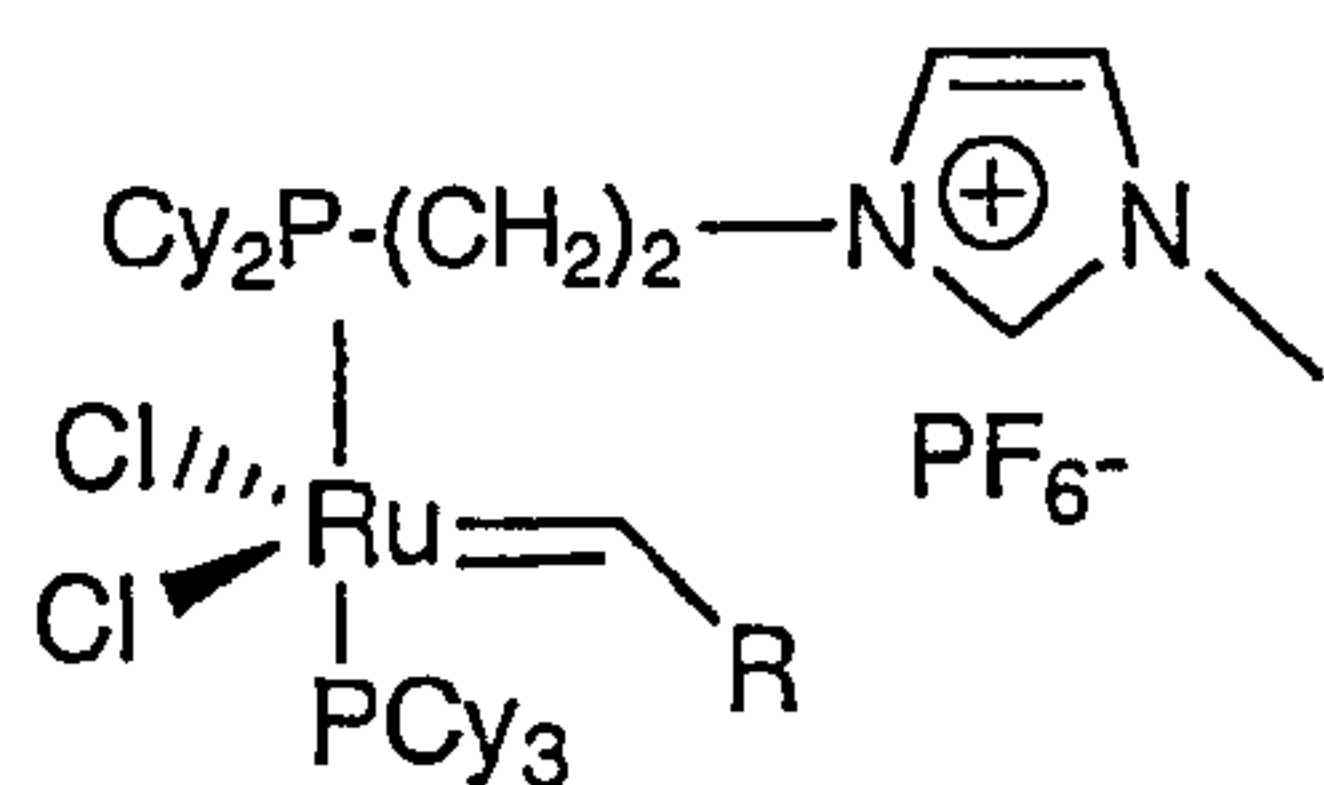
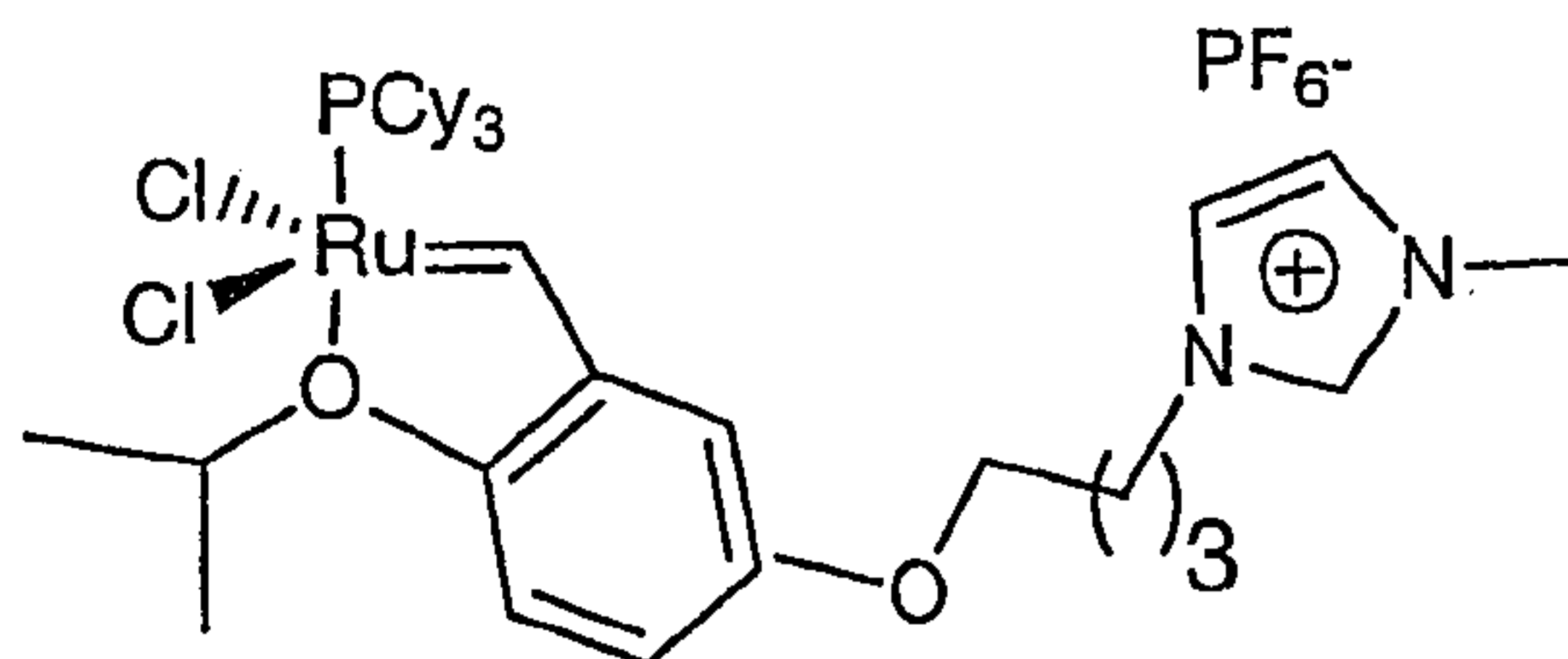
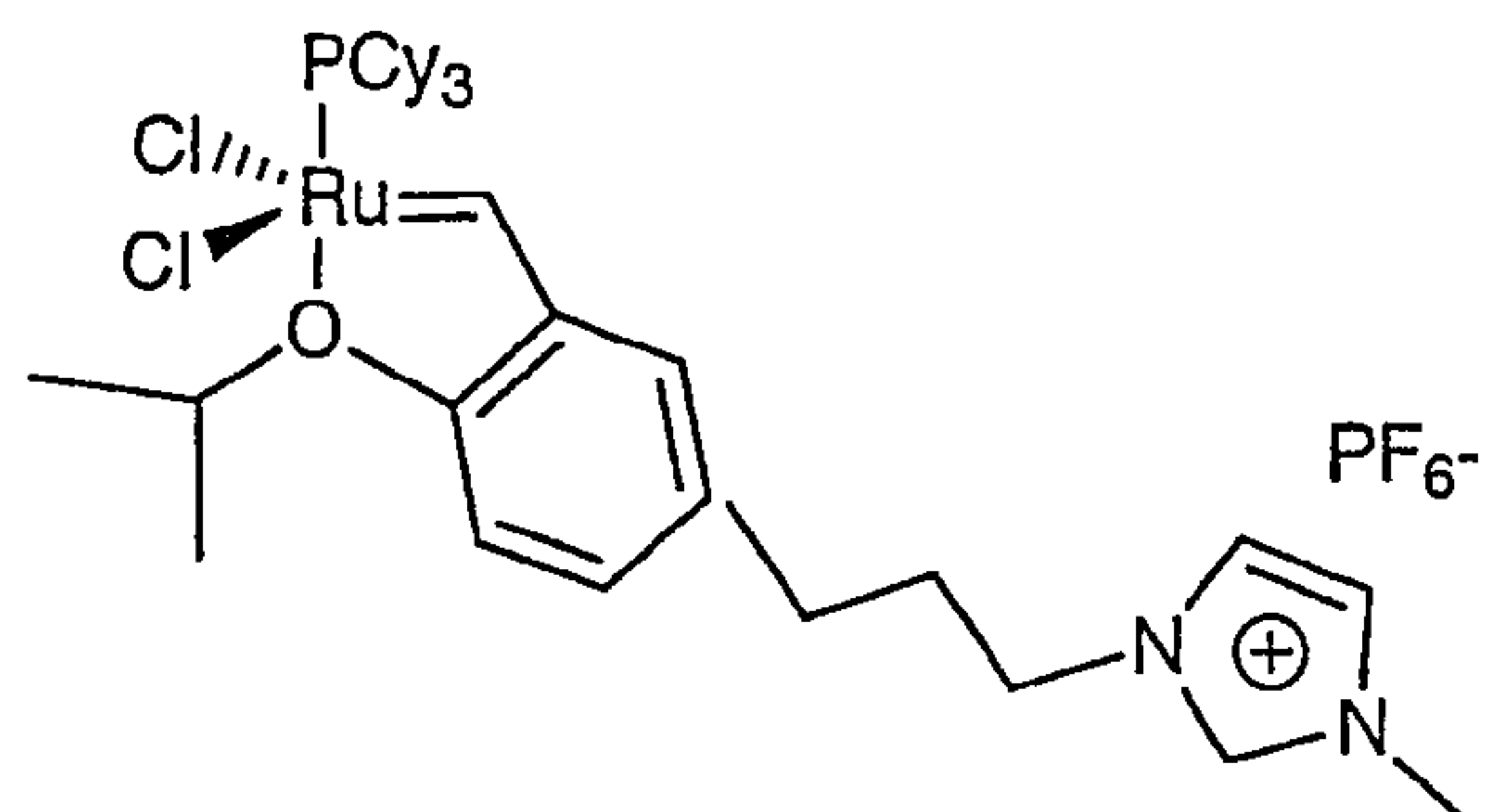
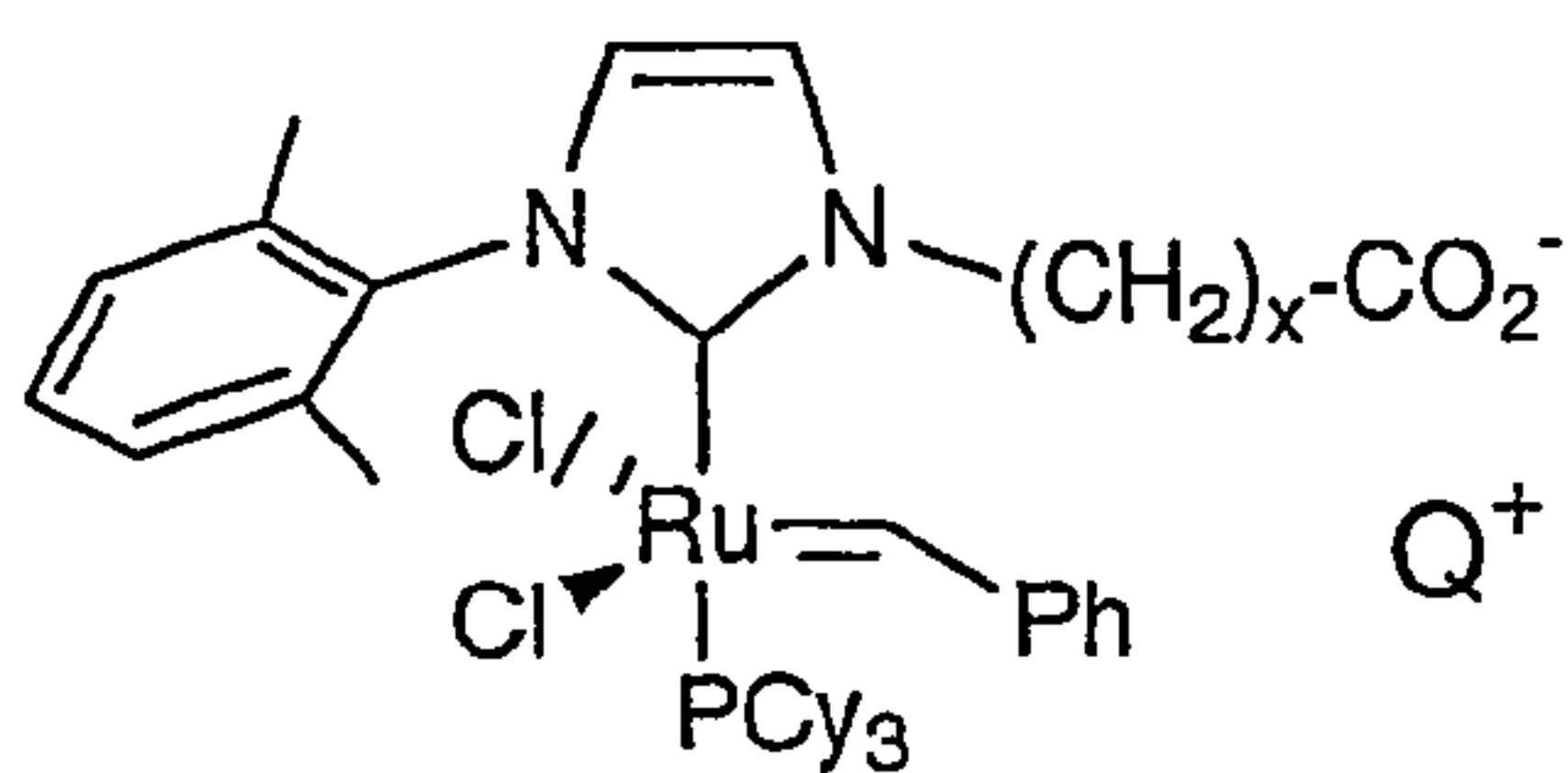
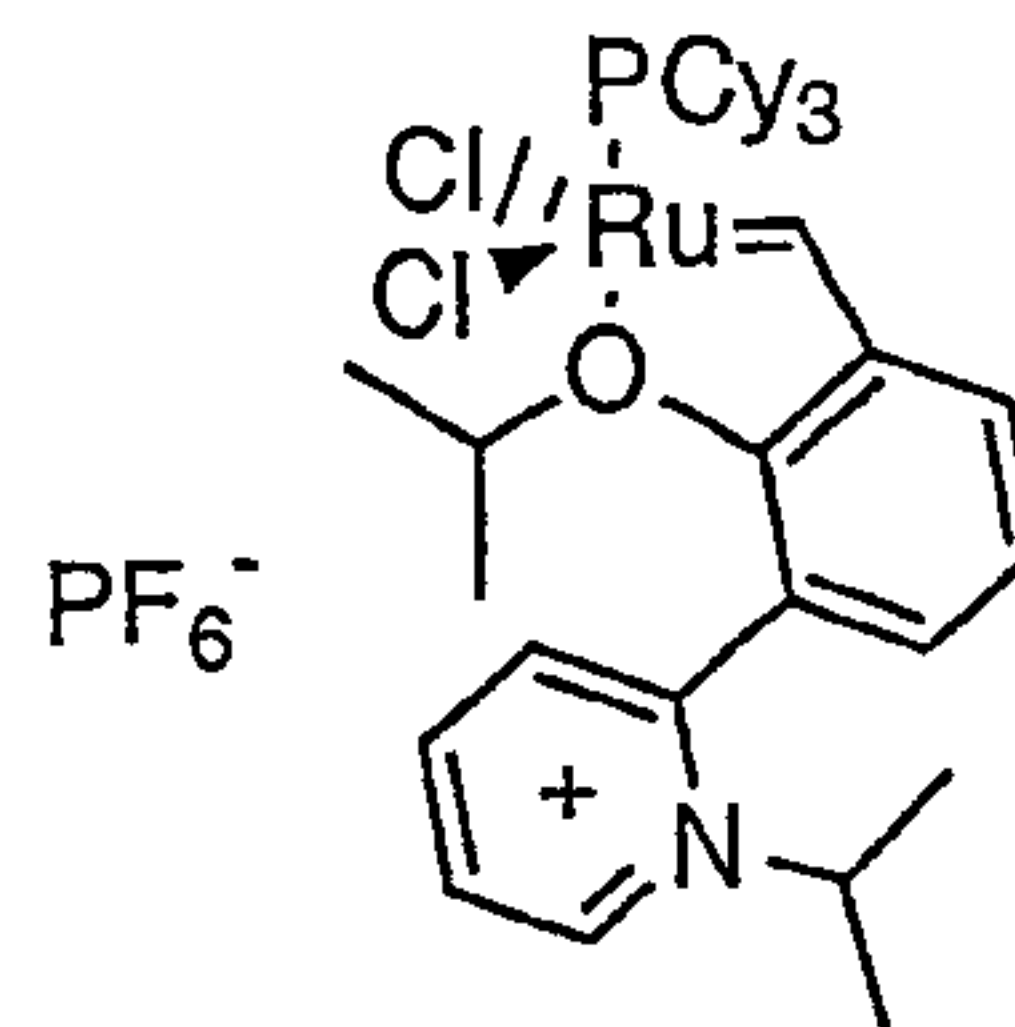
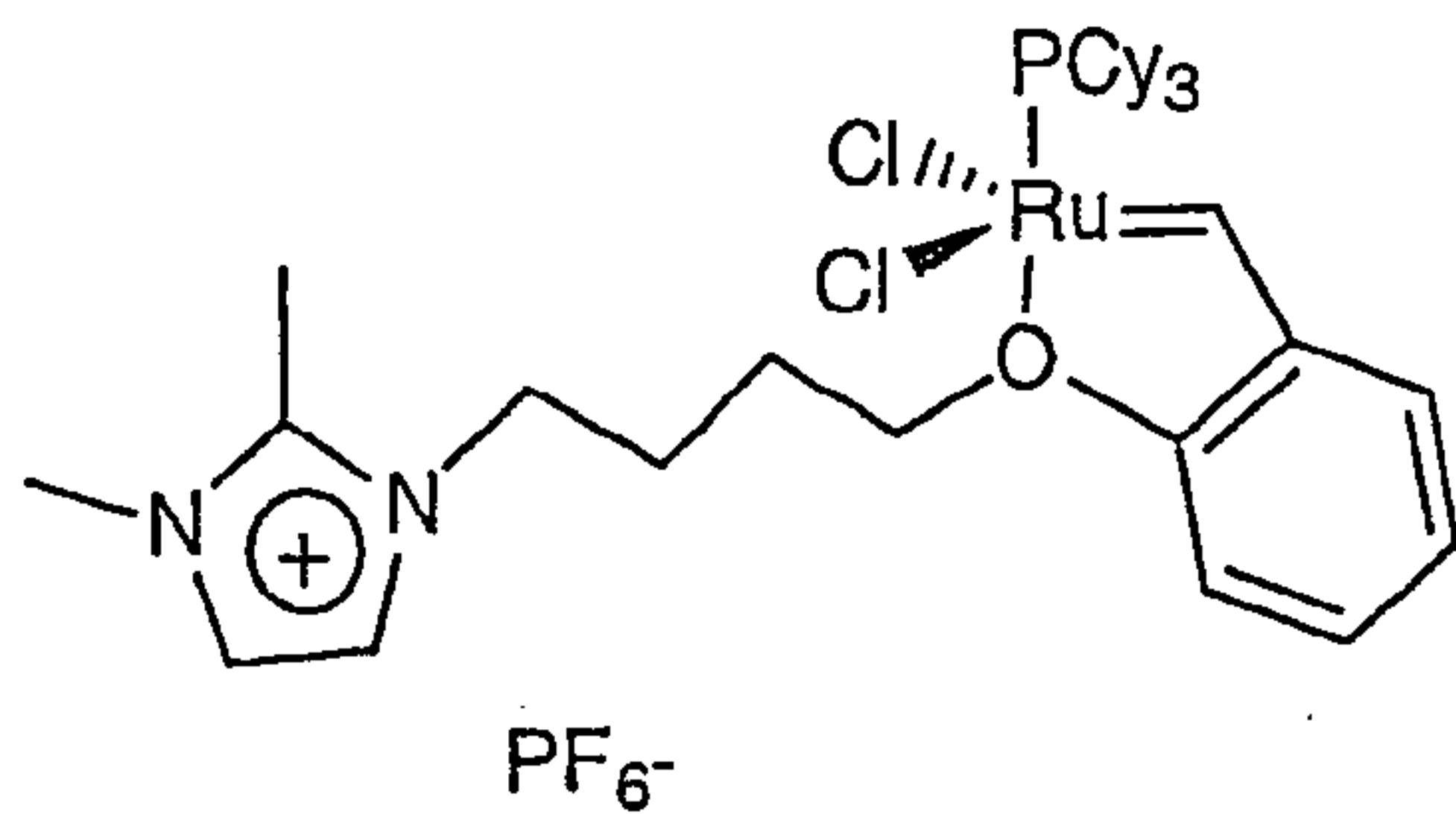


Mes: mésityle; R = C(CF₃)₃, C(CF₃)₂CH₃



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

Dans le procédé de l'invention, le catalyseur est en général mis en jeu en une proportions comprise entre 0,001 % molaire et 10 % molaire par rapport au corps

gras insaturé de départ. Préférentiellement, on introduira entre 0,01 % et 10 % molaire de catalyseur.

Selon le procédé de l'invention, la réaction de métathèse du corps gras de départ (par exemple l'huile de tournesol oléique ou de l'huile de colza oléique ou leurs esters de monoalcool) avec de l'éthylène utilisé en excès 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 trichloro-éthane, les solvants aromatiques tels que le toluène, les xylènes, ou le chlorobenzène, ou aliphatiques tel que l'heptane ou le cyclohexane.

Les réactions de métathèse de l'huile de tournesol oléique ou de l'huile de colza oléique ou de leurs esters de monoalcool avec de l'éthylène utilisé en excès 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 utilisant une distillation réactive.

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

La pression peut être comprise par exemple entre la pression atmosphérique et 50 MPa.

L'éthylène peut être utilisé pur ou en mélange ou dilué avec une paraffine (inerte).

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.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : Métathèse par éthénolyse de l'oléate de méthyle catalysée par un complexe de type 3 (Figure 1) dans un liquide ionique

Dans un réacteur autoclave équipé d'un système d'agitation et d'un capteur de pression, on introduit sous atmosphère inerte d'argon 1 mL de liquide ionique butyl-3-
 5 diméthyl-1,2-imidazolium bis-triflylamidure de formule : $[BMMI]^+ [N(CF_3SO_2)_2]^-$ pré-séché sous vide une nuit à 80°C, 148 mg d'oléate de méthyle (origine Fluka, de pureté supérieure à 98 %), et 15 mg de complexe de formule :



(synthétisé par réaction du complexe de Grubbs 1^{ère} génération de formule :
 10 $Cl_2Ru(=CHC_6H_5)(PCy_3)_2$ avec le 1-isopropoxy-2-vinylbenzène en présence de CuCl), soit 5 % molaire de catalyseur par rapport à l'oléate de méthyle. L'autoclave est ensuite tiré sous vide puis pressurisé jusqu'à obtention d'une pression de 10 bar (1 MPa) d'éthylène (origine Alphagaz, qualité N25). La température est maintenue constante à 20°C.

15 Le milieu est agité à température ambiante pendant 2 heures, puis l'excès d'éthylène est lentement chassé par retour à la pression atmosphérique, à une température n'excédant pas 20°C et l'autoclave est remis sous atmosphère d'argon. Les produits sont séparés du liquide ionique par addition de 2 à 3 mL d'heptane distillé sur CaH₂ et dégazé. Un aliquote (100 µL) de la solution extraite est passé sur
 20 une courte colonne de silice (2 cm) éluée à l'éther diéthylique. Il est analysé par chromatographie en phase gaz (colonne ZB-1, 100 % diméthylpolysiloxane, 30 mètres, gaz vecteur hélium 2 mL/min, programmation de température : 60°C puis 5°C/min jusqu'à 220°C) couplée à un spectromètre de masse.

25 La conversion de l'oléate de méthyle est de 95 %. Elle est calculée en utilisant le décane comme étalon interne. Les produits de la réaction sont composés de décène-1 et de décénoate de méthyle.

On ne détecte pas la présence d'isomères du décène-1. Les produits d'homométathèse sont présents à l'état de traces, non quantifiables.

Exemple 2 : Recyclage du liquide ionique contenant le catalyseur

30 Après le premier cycle réalisé selon l'Exemple 1, l'autoclave contenant le liquide ionique et le catalyseur est tiré sous vide afin d'éliminer les traces d'heptane. Sous atmosphère d'argon, on rajoute 148 mg d'oléate de méthyle, puis on pressurise le réacteur jusqu'à obtention d'une pression de 10 bar (1 MPa) d'éthylène. On maintient la température à 20°C.

On réalise alors la même procédure que celle décrite dans l'Exemple 1 pour analyser les produits formés.

On réalise ainsi 3 cycles successifs sans rajouter de catalyseur ni de liquide ionique.

- 5 On détermine à chaque cycle la conversion de l'oléate de méthyle et la composition des produits formés (Tableau 1 ci-dessous).

Tableau 1

	Conversion oléate de méthyle (% poids)	Produits formés
1 ^{er} cycle (Exemple 1)	95	Décène-1 + décénoate de méthyle
2 ^{ème} cycle	95	Décène-1 + décénoate de méthyle
3 ^{ème} cycle	85	Décène-1 + décénoate de méthyle

Exemple 3 : Métathèse par éthénolyse de l'oléate de méthyle catalysée par un complexe de type 3 (Figure 1) dans un liquide ionique

- 10 On chauffe un réacteur autoclave de 50 mL à 50°C sous vide dynamique (0,2 hPa) pendant 4h. Après retour à température ambiante, on charge le réacteur avec 10 bar (1 MPa) d'éthylène.

- 15 . Après un dégazage effectué en début de test, on introduit 5 mL (7 g) de liquide ionique butyl-1-méthyl-1-pyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)amide de formule [BMPyrr][NTf₂], ainsi qu'une solution de 1 g (3,37 mmol) d'oléate de méthyle et 80 mg d'octadécane (étalon interne pour la chromatographie) dans 10 mL d'heptane. On ajoute alors une solution de 49 mg (0,082 mmol) du complexe de formule :



- 20 (synthétisé par réaction du complexe de Grubbs 1^{ère} génération de formule : $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{PCy}_3)_2$ avec le 1-isopropoxy-2-vinylbenzène en présence de CuCl) dans 3 mL de toluène, ce qui correspond à 2,4 % molaire de catalyseur par rapport à l'oléate de méthyle. Le réacteur est placé sous une pression de 10 bar (1 MPa) d'éthylène pendant 2h 15 et la température est maintenue constante à 25°C. Le
25 milieu réactionnel est agité au moyen d'un barreau magnétique (750 tr/min).

A l'issue de la réaction, le réacteur est dégazé et son contenu est intégralement prélevé dans une seringue en verre. La phase liquide ionique, plus dense, est immédiatement réinjectée dans le réacteur (sous pression atmosphérique d'éthylène) et la phase organique, après filtration sur une colonne de silice éluée au toluène est analysée par chromatographie en phase gaz.

La conversion de l'oléate de méthyle est de 95 %. Les produits de la réaction sont composés de décène-1 (rendement 79 %) et de décénoate de méthyle (rendement 72 %).

Des traces de produits d'isomérisation (< 1 %) sont détectées. On n'observe pas de produits de self-métathèse.

Exemple 4 : Recyclage du liquide ionique contenant le catalyseur

A la phase liquide ionique issue du premier cycle de l'Exemple 3 on ajoute une solution de 1 g d'oléate de méthyle et 80 mg d'octadécane dans 10 mL d'heptane. Le réacteur est à nouveau placé sous une pression de 10 bar (1 MPa) d'éthylène pendant 2h 15 et la température est maintenue constante à 25°C.

A l'issue de la réaction, le contenu du réacteur est traité comme dans l'Exemple 3.

A l'issue du 2^{ème} cycle, la conversion de l'oléate de méthyle est de 61 %. Les produits de la réaction sont composés de décène-1 (rendement 57 %) et de décénoate de méthyle (rendement 58 %).

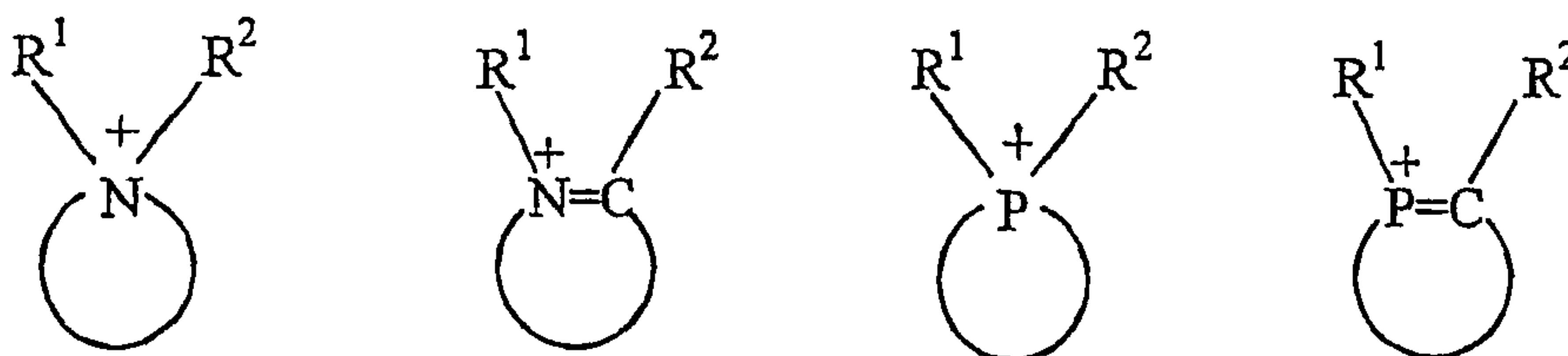
Des traces de produits d'isomérisation (< 1 %) sont détectées. On n'observe pas de produits de self-métathèse.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour produire à la fois une fraction oléfinique et une composition d'esters caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact dans des conditions de métathèse, d'au moins un corps gras insaturé comprenant au moins un ester formé entre au moins un acide monocarboxylique comportant au moins une insaturation éthylénique et au moins un monoalcool aliphatique ou au moins un polyol aliphatique, avec de l'éthylène en excès, 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 susceptible de former 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 $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-OR$, $-C(O)NRR'$, $-C(O)N(R)NR'R''$, $-NRR'$, $-SR$, $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-SO_3R$, $-CN$, $-N(R)P(O)R'R'$, $-PRR'$, $-P(O)RR'$, $-P(OR)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ 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 et/ou phosphonium quaternaires sont 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, et R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont définis comme précédemment.

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 définis comme précédemment, et R^7 représente un radical alkylène ou phénylène.

6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que 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.

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 définis comme R^1 , R^2 , R^3 et R^4 précédemment.

8. Procédé selon l'une 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-trifluorométhylsulfonyl 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-
 5 (trifluoroacétoxy)-borate, bis-(oxalato)-borate, dicyanamide, tricyanométhylure, ainsi que l'anion tétrachloroaluminate, ou les anions chlorozincates.

9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 7 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-
 10 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-
 15 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 des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'on soumet à
 20 la réaction de métathèse un corps gras insaturé comprenant au moins un ester formé entre un au moins un acide monocarboxylique comportant au moins une insaturation éthylénique et renfermant au moins 12 atomes de carbone et au moins un monoalcool aliphatique comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou le glycérol.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'on soumet à la réaction de métathèse un corps gras insaturé choisi parmi les huiles de tournesol oléiques et les huiles de colza oléiques, pour produire à la fois une fraction oléfinique et une composition d'esters de glycérol dont au moins une partie des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.

12. Procédé selon la revendication 10 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 d'esters de monoalcool dont au moins une partie des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12 caractérisé en ce que la composition en acides gras de l'huile de tournesol oléique a la composition en acides gras comprend environ :

- acide oléique : environ 83 % en masse
- acide linoléique : environ 10 % en masse
- acide palmitique : environ 3 % en masse et
- acide stéarique : environ 4 % en masse

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur au moins un composé du ruthénium.

15. Procédé selon la revendication 14 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 Y_1 ou Y_2 ou au carbène C de façon à former un ligand bidenté sur le ruthénium ; et
- L1 et L2 identiques ou différents sont des ligands donneurs d'électrons.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que le catalyseur est mis en jeu en une proportion comprise entre 0,001 % molaire et 10 % molaire par rapport au corps gras insaturé de départ.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape dans laquelle on sépare :

- une fraction oléfinique contenant des dioléfiniques et des monooléfiniques ;
- et une composition d'esters de monoalcool ou de glycérol.

18. Fraction oléfinique obtenue par séparation selon la revendication 17 caractérisée en ce que plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.
- 5 19. Fraction oléfinique selon la revendication 18 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 80 % de décène-1.
20. Fraction oléfinique selon la revendication 19 caractérisée en ce qu'elle renferme, outre au moins 80 % de décène-1, de l'heptène-1 et du pentadiène-1,4.
- 10 21. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape dans laquelle les monooléfines et les dioléfines sont séparées de ladite fraction oléfinique par distillation.
22. Composition d'esters de monoalcool ou de glycérol obtenue par séparation selon la revendication 17 caractérisée en ce que plus de la moitié des chaînes est constituée de chaînes insaturées en C10.
- 15 23. Composition selon la revendication 22 caractérisé en ce que ledit monoalcool comporte de 1 à 8 atomes de carbone.
24. Composition selon la revendication 23 caractérisé en ce que ledit monoalcool est le méthanol et en ce qu'elle comprend environ :
- 20 • 9-décénoate de méthyle : 89,2 % en masse ;
 • palmitate de méthyle : 4,6 % en masse ; et
 • stéarate de méthyle : 6,2 % en masse.
25. Composition obtenue par hydrogénation à partir d'une composition selon l'une des revendications 22 à 24.