

Procédé de préparation de composés diacides

La présente invention concerne un procédé de préparation de composés diacides.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de préparation de composés diacides mettant en œuvre une réaction d'hydrolyse.

Elle concerne encore plus particulièrement un procédé de préparation de composés diacides ramifiés tels que l'acide 2-méthylglutarique (aussi appelé MGA) et l'acide 2-éthylsuccinique (aussi appelé ESA).

Le MGA possède un avenir prometteur dans le milieu des industries chimiques. Il s'agit d'un mélange ayant des fonctionnalités pouvant remplacer l'acide adipique, qui est utilisé pour la préparation du nylon. Il peut être utilisé comme substitut de l'acide adipique, à titre de monomère pour la préparation de polyuréthanes, de plastifiants, de détergents ou encore à titre de solvant.

Il est connu de préparer des composés diacides par hydrolyse de composés dinitriles en présence d'un excès de composé basique hydroxyle, le sel carboxylate obtenu étant ensuite mis à réagir avec un acide minéral pour récupérer le composé diacide.

Il est également connu de préparer des composés diacides par hydrolyse de composés dinitriles en présence d'un excès d'acide fort minéral.

Outre le fait d'utiliser une grande quantité de réactifs, ces procédés ont l'inconvénient de produire une grande quantité de sous-produits, non valorisables, qu'il faut ensuite traiter et détruire.

A ce jour, on est toujours à la recherche d'un procédé amélioré de préparation de composés diacides ne présentant pas les inconvénients susmentionnés.

Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de composés diacides au taux de conversion et au rendement équivalent, voire supérieur, à celui des procédés de l'état de la technique, facile à mettre en œuvre et peu coûteux à l'échelle industrielle.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé ne générant pas d'effluents ou sous-produits importants et nocifs pour l'environnement.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé dont les co-produits soient aisément récupérables et valorisables.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé propre à valoriser les co-produits de l'hydrocyanatation du butadiène.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'au moins un composé diacide comprenant une étape d'hydrolyse d'au moins un composé imide.

5 La présente invention concerne un procédé de préparation d'au moins un composé diacide comprenant une étape de réaction d'hydrolyse d'au moins un composé imide, effectuée en l'absence de catalyseur.

10 Dans une réaction $A \rightarrow B$, on définit le taux de conversion $\tau(A)$ d'un réactif A en fin de réaction par le rapport de la différence entre le nombre de moles de A initialement introduites $n_0(A)$ et le nombre de moles de A restantes $n(A)$ en fin de réaction, sur le nombre de moles de A initialement introduites $n_0(A)$:

$$\tau(A) = \frac{n_0(A) - n(A)}{n_0(A)}$$

15 Dans une réaction $A \rightarrow B$, on définit le rendement $\eta(B)$ d'un produit B en fin de réaction par le rapport du nombre de moles de B formées $n(B)$ en fin de réaction sur le nombre de moles de réactif A initialement introduites $n_0(A)$:

$$\eta(B) = \frac{n(B)}{n_0(A)}$$

20 Dans une réaction $A \rightarrow B$, on définit la sélectivité $S(B)$ d'un produit B en fin de réaction par le rapport du nombre de moles de B formées $n(B)$ en fin de réaction sur le nombre de moles de réactif limitant A consommées $n_0(A) - n(A)$:

$$S(B) = \frac{n(B)}{n_0(A) - n(A)}$$

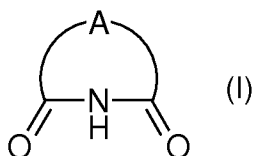
25 Dans le cadre de la présente demande, on entend par « composé diacide » un composé chimique organique comprenant deux fonctions acide carboxylique ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$). Les composés diacides sont de préférence en $\text{C}_4\text{-C}_{20}$. Au sein d'un même composé, les deux fonctions acide carboxylique sont de préférence séparées par au moins 2 atomes de carbone, typiquement 2 ou 3. En d'autres termes, les deux fonctions acide carboxylique ne sont pas portées par le même atome de carbone.

30 Le composé diacide est éventuellement sous forme de monocarboxylate d'ammonium en raison de la présence d'ammoniac issu de la réaction d'hydrolyse dans le milieu réactionnel.

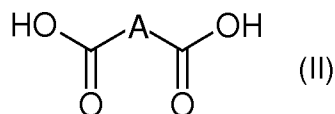
De tels composés sont notamment utiles comme monomères pour la préparation de polyuréthanes.

Dans le cadre de la présente demande, on entend par « composé imide » un composé chimique organique hétérocyclique comprenant une fonction imide (-C(O)-NH-C(O)-) cyclique, c'est-à-dire qui est comprise dans un cycle. Les composés imides sont de préférence en C₄-C₂₀. De préférence, le cycle hétérocyclique des composés imides est constitué d'atomes de carbone, typiquement de 2 à 12, et de l'atome d'azote de la fonction imide.

Selon un mode de réalisation, le composé imide est un composé ou un mélange de composés de formule générale (I) suivante :



et le composé diacide est un composé ou un mélange de composés de formule générale (II) suivante :



où le radical -A- représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 2 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

Le radical -A- est typiquement un groupe alkylène divalent comprenant en moyenne au moins 2 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6, avantageusement de 2 à 4, préférentiellement 4 atomes de carbone.

Le composé imide est par exemple un mélange de différents composés de formule (I), dans lequel les différents radicaux -A- sont de préférence des radicaux isomères comprenant un nombre identique d'atomes de carbone.

La mise en œuvre de mélanges de composés de formule (I) peut s'avérer avantageuse dans le cadre de certaines utilisations du procédé.

Ainsi, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre à partir d'un composé imide unique ou d'un mélange de composés imides, isomères ou non.

De préférence, le radical -A- est ramifié. De préférence, le radical -A- est saturé.

Selon un autre mode de réalisation, le radical -A- est linéaire.

Selon un autre mode de réalisation, le radical -A- est insaturé.

De préférence, le radical -A- est un radical hydrocarboné non substitué, c'est-à-dire uniquement constitué d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation, le radical -A- est une chaîne alkyle linéaire substituée de groupes latéraux comprenant des hétéroatomes, tel que des atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre. Le radical -A- peut être substitué par un ou plusieurs groupes latéraux choisis dans le groupe formé des groupes -CN, -OH, -OAlkyle(C₁-C₆), phényle, -Ophényle, halogènes.

Selon un mode de réalisation, le radical -A- représente un radical divalent hydrocarboné saturé comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, notamment un radical alkylène en C₂-C₆, de préférence de formule générale -C₄H₈-, de préférence ramifié.

Selon ce mode, le radical -A- est de préférence choisi dans le groupe constitué des radicaux -CH₂-CH₂-CH(CH₃)- et -CH₂-CH(CH₂CH₃)-.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention être mis en œuvre à partir de 2-méthylglutarimide, du 2-éthylsuccinimide et de leurs mélanges.

Selon ce mode, on obtient respectivement de l'acide 2-méthylglutarique, de l'acide 2-éthylsuccinique et leurs mélanges.

On peut notamment mettre en œuvre une composition de matière comprenant des composés imides ramifiés, plus particulièrement :

- de 70% à 95%, de préférence de 75% à 90%, en moles, de 2-méthylglutarimide,
- de 5% à 30%, de préférence de 5% à 20%, en moles, de 2-éthylsuccinimide.

Selon un mode de réalisation, l'imide de départ de formule (I) est le 2-méthylglutarimide (MGI) obtenu à partir de méthyl-glutaronitrile (MGN), ou à partir d'un mélange de dinitriles issu du procédé de fabrication de l'adiponitrile par double hydrocyanatation du butadiène. Ce mélange correspond de préférence à la fraction de distillation permettant de séparer les dinitriles ramifiés (2-méthylglutaronitrile et 2-éthylsuccinonitrile) de l'adiponitrile.

Ce mélange de dinitriles a généralement la composition pondérale suivante :

- 2-méthylglutaronitrile : compris de 70% à 95%, de préférence de 80% à 85% ;
- 2-éthylsuccinonitrile : compris de 5% à 30%, de préférence de 8% à 12% ; et
- adiponitrile : compris de 0% à 10%, de préférence de 1% à 5%,

le complément à 100% correspondant à différentes impuretés.

Le composé imide de départ de formule (I), lorsqu'il s'agit notamment du 2-méthylglutarimide (MGI), peut être obtenu à partir de 2-méthylglutaronitrile (MGN), ou à partir d'un mélange de dinitriles tel que décrit ci-dessus, par exemple selon un procédé de réaction du MGN ou du mélange de dinitriles avec un acide. Il peut également être obtenu selon un procédé d'hydrolyse du MGN ou du mélange de dinitriles, en présence d'eau et d'un catalyseur, par exemple de type oxyde de titane.

Selon un mode de réalisation, typiquement en partant de ladite composition de matière, le procédé de l'invention permet d'obtenir de l'acide 2-méthylglutarique, de l'acide 2-éthylsuccinique, ainsi que leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, le radical -A- représente un radical divalent hydrocarboné insaturé comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence choisi dans le groupe constitué du radical éthylène et du radical *o*-phénylène.

Par « radical éthylène », on entend un radical de formule :



Par « radical *o*-phénylène », on entend un radical de formule :



Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention être mis en œuvre à partir de maléimide ou de phthalimide.

Selon ce mode, le procédé de l'invention permet d'obtenir respectivement de l'acide maléique et de l'acide phthalique.

L'invention concerne également les produits, dont des compositions de matières, susceptibles d'être obtenus, ou directement obtenus, par ce procédé. L'invention concerne aussi l'utilisation de ces produits ou compositions de matières, notamment à titre de solvants, co-solvants, monomères et intermédiaires de synthèse.

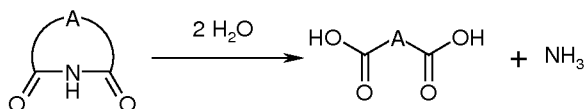
Selon l'invention, les composés imides sont hydrolysés en composés diacides par réaction avec des molécules d'eau. On dit que les composés diacides sont les produits de l'hydrolyse des composés imides.

Plus précisément, les composés imides de départ sont hydrolysés en composés diacides par hydrolyse des fonctions imides des composés imides. L'hydrolyse de la fonction imide provoque l'ouverture du cycle hétérocyclique des composés imides.

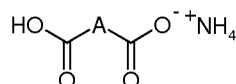
Ainsi, les atomes de carbone des deux fonctions acide carboxylique de chaque composé diacide correspondent aux atomes de carbone de la fonction imide du composé imide correspondant.

Lors de la réaction d'hydrolyse du composé imide et l'ouverture du cycle hétérocyclique, il se forme une molécule d'ammoniac.

Schématiquement, on peut représenter la réaction d'hydrolyse d'un composé imide en composé diacide du procédé de l'invention de la manière suivante :



Dans le milieu réactionnel, le composé diacide obtenu est éventuellement sous forme de monocarboxylate d'ammonium :



L'étape de réaction d'hydrolyse du procédé de l'invention est effectuée essentiellement en présence d'eau, de préférence uniquement en présence d'eau.

L'étape de réaction d'hydrolyse du procédé de l'invention est effectuée en l'absence de catalyseur.

Selon l'invention, les composés imides sont hydrolysés en composés diacides sans que lesdits composés imides ne soient en présence d'un quelconque catalyseur, en quelque quantité que ce soit. Ainsi, il n'est mis en œuvre ni catalyseur homogène, ni catalyseur hétérogène, supporté sur un matériau particulaire ou sur un lit fixe.

Dans le cadre de la présente demande, on entend par « catalyseur » un composé qui accélère une réaction chimique, comme par exemple une réaction d'hydrolyse.

Au sens de la présente demande, un catalyseur est utilisé en quantité substœchiométrique par rapport aux réactifs (typiquement moins de 5% en moles).

Il peut s'agir de catalyseur acide ou basique.

Par catalyseur acide, on entend un catalyseur acide au sens de Lewis, tel que défini dans la littérature, notamment par Jerry MARCH, *Advanced Organic Chemistry*, 3ème édition, John Wiley and Sons, 1985, pp. 227 et suivantes.

Par catalyseur basique, on entend un catalyseur basique au sens de Lewis, tel que défini dans la littérature, notamment par Jerry MARCH, *Advanced Organic Chemistry*, 3ème édition, John Wiley and Sons, 1985, pp. 227 et suivantes.

Par catalyseur, on entend notamment un catalyseur hétérogène à base d'hydroxydes et/ou d'oxydes de d'alcalins, d'alcalino-terreux et/ou de lanthanides. Il peut

notamment s'agir d'alumine, d'oxyde de titane, de magnésie (MgO), de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, de CaO, de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de BaO, de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, d'hétéropolyacides, de zéolithes de type pentasil et faujasite, d'argiles, de phosphates métalliques, de mélanges silice/alumine et analogues. Il peut s'agir en particulier d'un catalyseur choisi parmi les oxydes, hydroxydes et sels basiques d'alcalino-terreux et/ou de terres rares ne présentant pas de degré de valence IV et parmi les minéraux en contenant.

Par catalyseur acide, on entend également une solution aqueuse d'acide fort, tel qu'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou d'acide nitrique.

Par catalyseur basique, on entend également une solution aqueuse de base forte, telle qu'une solution de soude ou de potasse.

De manière surprenante, les inventeurs ont découvert qu'une réaction d'hydrolyse d'un composé imide en composé diacide ne nécessite pas la présence d'un catalyseur. De manière encore plus surprenante, les inventeurs ont découvert un procédé ne mettant pas en œuvre de catalyseur et permettant d'obtenir un taux de conversion, un rendement, et une durée de réaction équivalents à un procédé mettant en œuvre un catalyseur.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention a pour autre avantage de ne pas générer de sels, qu'il faut habituellement séparer, traiter et détruire.

En effet, selon ce mode l'ammoniac formé par l'hydrolyse du composé imide peut être évacué sous forme gazeuse au fur et à mesure de sa formation et/ou en fin de réaction, par distillation. Cet aspect particulier du procédé sera détaillé plus loin.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend, avant l'étape de réaction d'hydrolyse, une étape de mise en présence d'au moins un composé imide et d'eau pour obtenir un mélange du composé imide et d'eau.

Les réactifs de départ de la réaction d'hydrolyse sont ainsi mis en contact. De préférence, les seuls et uniques réactifs mis en présence sont le composé imide (ou un mélange de composés imides) et de l'eau.

L'étape de mise en présence peut consister en la préparation d'un mélange comprenant de l'eau et le composé imide.

L'eau joue à la fois le rôle de solvant et de réactif.

La réaction d'hydrolyse du procédé selon l'invention est typiquement réalisée dans un réacteur, préalablement chargé avec au moins un composé imide et de l'eau, qui constituent le milieu réactionnel de la réaction d'hydrolyse du procédé de l'invention.

Ce mélange peut être réalisé dans le réacteur, ou bien hors du réacteur puis être introduit dans le réacteur.

La mise en présence du composé imide et de l'eau est généralement réalisée au début du procédé.

5

De manière alternative, selon un mode de réalisation, la mise en présence du composé imide et de l'eau peut être poursuivie au cours de la réaction d'hydrolyse, notamment dans le cas de procédé en régime continu. Dans ce cas, le composé imide et/ou l'eau sont introduits en continu dans le réacteur.

10

Selon un mode de réalisation, à l'issue de l'étape de mise en présence, le rapport molaire entre l'eau et le composé imide est compris de 10 à 100, de préférence compris de 15 à 30, et de préférence environ égal à 20.

15

Ledit rapport molaire correspond au rapport de la quantité d'eau (en moles) sur la quantité de composé imide (en moles) introduite dans le réacteur.

Les gammes de rapport molaire ci-dessus permettent d'obtenir des taux de conversion des composés imides en composés diacides similaires aux procédés de l'état de la technique avec catalyseur.

20

Le taux de conversion optimal est obtenu lorsque le rapport molaire est plus particulièrement compris de 15 à 30, et de préférence environ égal à 20.

Selon un mode de réalisation, l'étape de réaction d'hydrolyse du procédé de l'invention est effectuée à une température comprise de 160 °C à 220 °C.

25

Selon un mode de réalisation, le milieu réactionnel dans lequel a lieu la réaction d'hydrolyse du composé imide en composé diacide est porté à une température comprise de 160 °C à 220 °C. Ce chauffage du milieu réactionnel peut être réalisé par tout moyen connu dans le domaine, tel qu'un chauffage électrique ou un chauffage par fluide caloporteur.

30

Le chauffage du milieu réactionnel permet d'accélérer la réaction d'hydrolyse et de diminuer le temps nécessaire pour obtenir le composé diacide.

Selon un mode de réalisation, la température est de préférence comprise de 170 °C à 200 °C, de préférence environ égale à 180 °C.

35

Les gammes de température ci-dessus permettent d'obtenir des taux de conversion des composés imides en composés diacides similaires aux procédés de l'état de la technique avec catalyseur.

Le taux de conversion optimal est obtenu lorsque la température est plus particulièrement comprise de 170 °C à 200 °C, de préférence environ égale à 180 °C.

Les modes de réalisation du procédé selon l'invention décrits ci-dessus permettent d'obtenir un taux de conversion important et/ou une sélectivité importante, et/ou de limiter la formation de sous-produits indésirables.

L'étape de réaction d'hydrolyse est typiquement effectuée en phase liquide.

On entend ainsi que le milieu réactionnel reste liquide au cours de cette étape.

Lorsque la réaction d'hydrolyse est effectuée par chauffage, une pression est générée par l'évaporation de l'eau notamment.

De préférence, la réaction d'hydrolyse est effectuée à une pression comprise de 1 à 50 bars, de préférence à la pression autogène, c'est-à-dire que la pression au sein du réacteur est générée uniquement par le chauffage du milieu réactionnel.

Selon un mode de réalisation, le réacteur est muni d'un moyen de contrôle et de régulation de la pression, tel qu'une soupape par laquelle s'échappe de la vapeur d'eau et d'autres composés sous forme gazeuse, tel que l'ammoniac formé notamment.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en système fermé, c'est-à-dire sans échange de matière entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur au cours de la réaction.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en système ouvert, c'est-à-dire qu'un échange de matière entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur est permis au cours de la réaction, typiquement par un moyen de régulation de la pression ou par ouverture ponctuelle du réacteur.

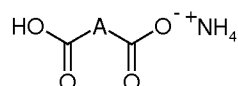
Selon le procédé de l'invention, la durée de l'étape de réaction d'hydrolyse est généralement comprise de 30 minutes à 6 h, de préférence de 2 h à 4 h.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un taux de conversion satisfaisant avec une durée de réaction équivalente à celle des procédés de l'état de la technique utilisant un catalyseur.

Lors de la réaction d'hydrolyse du composé imide, il se forme de l'ammoniac.

Le procédé de l'invention est de préférence réalisé en système ouvert, permettant une évacuation de l'ammoniac.

En effet, en système fermé, l'ammoniac ne s'évacue pas du milieu réactionnel et le composé diacide formé se retrouve majoritairement sous forme de monocarboxylate d'ammonium en solution dans l'eau :



Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la proportion de monocarboxylate d'ammonium obtenue à l'issue du procédé est réduite.

Comme on le verra par la suite, selon un mode de réalisation avantageux, il est possible de convertir le monocarboxylate d'ammonium sous forme diacide par distillation ultérieure de l'ammoniac.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'ammoniac produit par la réaction d'hydrolyse est évacué hors du milieu réactionnel, en continu ou de manière ponctuelle et éventuellement de manière répétée.

Ce mode de réalisation a pour intérêt de diminuer la concentration en ammoniac dans le milieu et de favoriser la réaction d'hydrolyse en déplaçant l'équilibre.

De plus, cela diminue la proportion de composé diacide sous forme monocarboxylate d'ammonium et augmente la proportion de composé diacide sous forme acide.

Selon une variante de l'invention, l'ammoniac est évacué par un entraînement à la vapeur d'eau.

Selon cette variante, l'ammoniac est soutiré du réacteur sous forme gazeuse, par entraînement à la vapeur d'eau. Cette variante permet d'évacuer l'ammoniac de façon continue.

L'ammoniac peut notamment être soutiré à l'aide d'un dispositif approprié permettant de conserver la pression constante, laissant échapper du gaz lorsque la pression dépasse une certaine valeur, et permettant le cas échéant une liquéfaction après échappement. Ce dispositif peut être séparé du réacteur par une conduite.

L'élimination de l'ammoniac peut être accompagnée d'une élimination simultanée d'eau également sous forme gazeuse. On cherche de préférence à limiter l'élimination d'eau simultanée. On peut par exemple à cet effet refroidir les gaz le long d'une conduite séparant le réacteur dispositif, de manière à liquéfier au moins une partie de l'eau et le refluer vers le réacteur. Le(s) gaz éliminé(s) peut (peuvent) être récupéré(s) et réutilisé(s), le cas échéant après séparation de l'ammoniac et de l'eau. Après séparation, l'eau peut être réutilisée pour la mise en œuvre de l'étape d'hydrolyse. On peut également réinjecter de l'eau en continu dans le réacteur pour renouveler l'eau qui s'évapore et entraîne l'ammoniac.

Selon une autre variante, l'ammoniac est évacué par un « stripping » à l'azote.

Par « stripping à l'azote », on entend un balayage d'azote, c'est-à-dire une étape au cours de laquelle on fait passer un courant d'azote sous pression dans le réacteur dans lequel a lieu la réaction d'hydrolyse, afin d'entraîner l'ammoniac sous forme gazeuse. Par « dans le réacteur », on entend dans le ciel du réacteur et/ou dans le milieu réactionnel. Il s'agit en quelque sorte d'une extraction gaz/liquide.

Cette étape de « stripping » à l'azote peut être effectuée une ou plusieurs fois au cours du procédé, et de préférence au moins deux fois.

De manière alternative, typiquement dans le cadre de la mise en œuvre du procédé en système ouvert, le « stripping » à l'azote peut être effectué en continu au cours de la réaction d'hydrolyse en régulant le débit d'azote injecté dans le milieu réactionnel.

L'ammoniac ainsi évacué sous forme gazeuse est avantageusement récupéré par condensation, et peut ainsi être valorisé.

L'ammoniac évacué peut être récupéré typiquement par passage des gaz contenant l'ammoniac dans une conduite réfrigérée.

L'ammoniac récupéré est directement valorisable ou peut être purifié, par exemple par distillation, pour séparer l'eau résiduelle et obtenir de l'ammoniac valorisable, par exemple dans les procédés de préparation d'acide nitrique ou d'acide cyanhydrique.

Une fois la réaction d'hydrolyse terminée, les produits de l'hydrolyse du composé imide sont récupérés lors d'une étape de récupération du composé diacide formé.

Généralement, on récupère le mélange réactionnel comprenant l'eau, le(s) composés diacides, éventuellement partiellement sous forme de monocarboxylate d'ammonium, éventuellement de l'ammoniac, et éventuellement le(s) composé(s) imides n'ayant pas réagi.

Les composés diacides obtenus peuvent être purifiés par des techniques usuelles telles que, par exemple, traitement sur résine échangeuse d'ions, traitement avec le charbon actif, distillation, cristallisation, extraction liquide/liquide.

Les composés diacides présentent généralement un point d'ébullition relativement élevé, supérieur à 300°C. Le point d'ébullition du MGA sous 1 atm est notamment de 320°C.

Les composés diacides obtenus sont de préférence purifiés lors d'une étape de distillation.

Cette étape de purification des composés diacides obtenus par distillation permet d'évacuer sous forme gazeuse tout ou partie des composés qui ne sont pas des

composés diacides, tel que l'eau, les réactifs n'ayant pas réagi, ainsi que des co-produits de la réaction d'hydrolyse, tel que l'ammoniac formé notamment.

Cette étape permet également, en évacuant l'ammoniac, de convertir les composés sous forme monocarboxylate d'ammonium en composés sous forme acide.

5 Cette étape a pour intérêt de diminuer la proportion de composé sous forme monocarboxylate d'ammonium et d'augmenter la proportion de composé sous forme acide.

10 Selon un mode de réalisation, le mélange obtenu par hydrolyse du MGI est placé dans un bouilleur, doté d'une colonne de distillation à plateaux ou à garnissage ou tout autre équipement adapté. Le système est soumis à une pression réduite comprise de 0,1 à 70 mbar, typiquement à 0,7 mbar. Le mélange situé dans le bouilleur est chauffé jusqu'à une température de tête de colonne typiquement comprise de 140°C à 200°C, de préférence de 145°C à 180°C.

15 Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en batch, en régime discontinu ou en régime continu.

EXEMPLES

20 Le procédé de l'invention va être décrit dans les exemples suivants, qui illustrent l'invention de manière non limitative.

Les analyses ont été faites par HPLC pour le dosage des composés diacide et des impuretés organiques, et par potentiométrie et par RMN pour le dosage des composés monocarboxylate, diacide et ammoniac.

25 Exemple 1 : préparation d'un mélange MGI/ESI à partir d'un mélange MGN/ESN

Le mélange de composés imides utilisé dans les exemples a été obtenu selon la méthode décrite ci-après, à partir d'un mélange de composés dinitriles de composition pondérale suivante : 87% de 2-méthylglutaronitrile (MGN), 11% de 2-éthylsuccinonitrile (ESN) et 0,5% d'adiponitrile (ADN).

30 Sur un lit catalytique composé de 4 ml d'oxyde de titane (anatase) placé entre deux couches de 5 ml 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 deux pousse-seringues 1 ml/h dudit mélange de dinitriles et 1 m/h d'eau. Après 6 h de réaction, on obtient une conversion des dinitriles de 97% et un rendement en mélange d'imides de 94%, de composition pondérale suivante :
35 85,5% en masse de 2-méthylglutarimide (MGI), 10,8% en masse de 2-éthylsuccinimide (ESI), le reste en impuretés organiques.

Exemple comparatif : influence du catalyseur sur la réaction d'hydrolyse

Dans un réacteur, on introduit successivement le mélange d'imides de l'Exemple 1 (1,0 g) et de l'eau en grand excès (50 équivalents d'eau pour 1 équivalent d'imides).

Un test est réalisé sans catalyseur : Exemple A.

Les autres sont réalisés avec un catalyseur : Exemple B avec 0,1g de catalyseur zéolithe 13X (Zeolyst H β) et Exemple C avec 0,1 g de catalyseur MgO (Aldrich).

Après fermeture du réacteur, on chauffe à 200°C sous agitation par secousses.

On purge à chaud (au dessus de la température d'ébullition de l'eau) le ciel gazeux après 1 heure de chauffage pour éliminer l'ammoniac formé. Le réacteur est ensuite mis à réchauffer encore 2 heures et de nouveau purgé à chaud avant refroidissement complet.

Le milieu réactionnel est ensuite filtré le cas échéant pour éliminer le catalyseur et dilué pour une analyse par HPLC.

On obtient les résultats suivants :

	τ	$\eta(\text{diacide} + \text{monocarboxylate})$
Exemple A (sans catalyseur)	90	78
Exemple B (zéolithe 13X)	55	35
Exemple C (MgO)	92	81

Avec un catalyseur de type zéolithe, le taux de conversion est faible. Dans le cas où la réaction est conduite sans catalyseur ou en présence d'un oxyde basique comme le MgO le taux de conversion est supérieur à 90%.

L'essai sans catalyseur donne les mêmes performances que l'essai avec catalyseur MgO.

Exemple 2 : hydrolyse de MGI en MGA en système fermé (sans « stripping » ni entraînement à la vapeur)

Exemple 2A

Dans un autoclave de 300 ml fermé, on charge le mélange de composés imides de l'Exemple 1 (10,54 g ; 80,1 mmol) dans de l'eau (72,2 ml) à température ambiante. On purge 3 fois à l'azote sous agitation mécanique.

On chauffe 4 h à 180°C sous la pression autogène de 8 bars.

On recueille le mélange réactionnel à la température ambiante. Le liquide obtenu pèse 90,7g. L'eau est évaporée sous pression réduite à 60°C. On récupère 17,48 g d'un mélange visqueux brun.

Ce mélange comprend du MGA et du ESA, sous forme acide (diacide) et sous forme de sel d'ammonium (monocarboxylate).

D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de 97% et le rendement en diacide+monocarboxylate est de 80% (5% en diacide et 75% en monocarboxylate).

En système fermé, c'est-à-dire sans moyen d'évacuation de l'ammoniac, on obtient très majoritairement le MGA sous forme de carboxylate.

Exemple 2B

Dans un autoclave de 300 mL fermé, on charge le mélange de composés imides de l'Exemple 1 (10,55 g ; 80,1 mmol) dans de l'eau (72,1 ml) à température ambiante. On purge 3 fois à l'azote sous agitation mécanique.

On chauffe 6 h à 180 °C sous la pression autogène de 8 bars.

On recueille le mélange réactionnel à la température ambiante. Le liquide obtenu pèse 80,04g. L'eau est évaporée sous pression réduite à 60 °C. On récupère 21,3 g d'un mélange visqueux brun.

Ce mélange comprend du MGA et du ESA, sous forme acide (diacide) et sous forme de sel d'ammonium (monocarboxylate).

D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de 96% et le rendement en diacide+monocarboxylate est de 84% (7% en diacide et 77% en monocarboxylate).

En système fermé, c'est-à-dire sans moyen d'évacuation de l'ammoniac, on obtient très majoritairement le MGA sous forme de carboxylate.

Exemple 3 : hydrolyse de MGI en MGA avec « stripping » de l'ammoniac à l'azote

Exemple 3A

Dans un autoclave de 300 ml fermé, on charge le mélange de composés imides de l'Exemple 1 (10,55g ; 80,1 mmol) dans de l'eau (72 ml) à température ambiante. On purge 3 fois à l'azote sous agitation mécanique.

On chauffe 2 h à 180 °C sous la pression autogène de 8 bars. On ramène la température du réacteur à 70 °C, et on fait circuler de l'azote en son ciel pendant 30 min pour « stripper » l'ammoniac.

On reprend le chauffage pendant 2 h, toujours à 180 °C et sous 8 bars. On refroidit, puis on « strippe » de nouveau l'ammoniac en faisant circuler de l'azote pendant 30 min.

15

On recueille le mélange réactionnel à la température ambiante. Le liquide obtenu pèse 77,8g. L'eau est évaporée sous pression réduite à 60°C. On récupère 13,5g d'un mélange visqueux brun.

Ce mélange comprend du MGA et du ESA, sous forme acide (diacide) et sous
5 forme de sel d'ammonium (monocarboxylate).

D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de 93% et le rendement en diacide+monocarboxylate est de 82,1% (10,6% en diacide et 71,5% en monocarboxylate).

10 Exemple 3B

Dans un autoclave de 300 ml fermé, on charge le mélange de composés imides de l'Exemple 1 (10,4g ; 79,1 mmol) dans de l'eau (72,5 ml) à température ambiante. On purge 3 fois à l'azote sous agitation mécanique.

On chauffe 2 h et 30min à 200°C sous la pression autogène de 14 bars. On
15 ramène la température du réacteur à 70°C, et on fait circuler de l'azote en son ciel pendant 30 min pour « stripper » l'ammoniac.

On reprend le chauffage pendant 2h et 30min, toujours à 200°C et sous 14 bars. On refroidit, puis on « strippe » de nouveau l'ammoniac en faisant circuler de l'azote pendant 30 min.

On recueille le mélange réactionnel à la température ambiante. Le liquide obtenu
20 pèse 75,7g. L'eau est évaporée sous pression réduite à 60°C. On récupère 12,7g d'un mélange visqueux brun.

Ce mélange comprend du MGA et du ESA, sous forme acide (diacide) et sous forme de sel d'ammonium (monocarboxylate).

D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de
25 87% et le rendement en diacide+monocarboxylate est de 85% (25% en diacide et 60% en monocarboxylate).

Exemple 3C

Dans un autoclave de 300 ml fermé, on charge le mélange de composés imides de l'Exemple 1 (10,7g ; 81,4 mmol) dans de l'eau (71,9 ml) à température ambiante. On
30 purge 3 fois à l'azote sous agitation mécanique.

On chauffe 3 h à 180°C sous la pression autogène de 8 bars. On ramène la température du réacteur à 70°C, et on fait circuler de l'azote en son ciel pendant 30 min
35 pour « stripper » l'ammoniac.

On reprend le chauffage pendant 3h, toujours à 180 °C et sous 8 bars. On refroidit, puis on « strippe » de nouveau l'ammoniac en faisant circuler de l'azote pendant 30 min.

On recueille le mélange réactionnel à la température ambiante. Le liquide obtenu de teinte verte pèse 79,7g.

Ce mélange comprend du MGA et du ESA, sous forme acide (diacide) et sous forme de sel d'ammonium (monocarboxylate).

D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de 93% et le rendement en diacide+monocarboxylate est de 83% (8% en diacide et 75% en monocarboxylate).

Le liquide obtenu et récupéré est ensuite placé dans un bouilleur, équipé d'un réfrigérant et d'un piège, puis distillé à une température de bouilleur de 165 °C, sous vide réduit de 2 mbar.

On dose par potentiométrie le contenu du bouilleur (diacide) et le contenu du piège (sel d'ammonium).

Fraction	bouilleur	piège	liquide de départ
% massique diacides	82,5	-	1,2
% massique carboxylates	-	0,44	13,1

La distillation d'un mélange réactionnel contenant de l'eau, du MGI, du MGA et du monocarboxylate d'ammonium de MGA permet de convertir le sel d'ammonium de MGA en MGA et d'évacuer l'ammoniac, et ainsi d'augmenter le rendement en MGA sous forme diacide.

Exemple 4 : hydrolyse de MGI en MGA avec entraînement de l'ammoniac à la vapeur d'eau en continu

Dans un autoclave de 300 ml fermé, on charge le mélange de composés imides de l'Exemple 1 (10,6 g ; 80,7 mmol) dans de l'eau (72,6 ml) à température ambiante. On purge 3 fois à l'azote sous agitation mécanique.

On chauffe 5 h à 200 °C sous pression autogène de 16 bars. On ajoute de l'eau en continu (environ 0,5-1 ml/min) avec une pompe HPLC.

L'ammoniac formé est entraîné avec la vapeur d'eau. On régule manuellement le débit de sortie de l'eau avec une vanne micrométrique. La pression décroît doucement en cours d'essai. L'ammoniac est piégé dans un flacon contenant de l'eau acidifiée et une pointe de spatule de phénolphthaléine pour visualiser le passage du milieu acide à basique.

On recueille le mélange réactionnel à la température ambiante.

Le liquide obtenu pèse 124,9 g.

Ce mélange comprend du MGA et du ESA, sous forme acide (diacide) et sous forme de sel d'ammonium (monocarboxylate).

D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de 96% et le rendement en diacide+monocarboxylate est de 78% (42% en diacide et 36% en monocarboxylate).

Avec un entraînement à la vapeur d'eau en continu, on obtient le MGA sous forme acide en mélange avec le monocarboxylate de MGA en quantité équivalente.

On dose également la quantité d'ammoniac dans le mélange réactionnel et dans le piège, par rapport à la quantité de MGI de départ :

% NH ₃ par rapport au MGI introduit	
dans le mélange réactionnel	38,8%
dans piège	55,1%
total	93,9%

L'entraînement à la vapeur d'eau en continu permet d'évacuer une grande quantité d'ammoniac du milieu réactionnel.

Exemple 5 : influence du « stripping » à l'azote et de l'entraînement à la vapeur d'eau en continu

Les résultats des Exemples 2A, 2B, 3A, 3B, 3C et 4 montrent bien l'influence du « stripping » à l'azote et de l'entraînement à la vapeur d'eau en continu sur le rendement en composés diacides :

	Système fermé		« Stripping » à l'azote			eau en continu
Exemple	2A	2B	3A	3B	3C	4
τ	97	96	93	87	93	96
$\eta(\text{diacide})$	5	7	10,6	25	8	42
$\eta(\text{monocarboxylate})$	75	77	71,5	60	75	36
$S(\text{diacide} + \text{monocarboxylate})$	82,2	87,2	88,3	88,7	89,3	87,0
Température (°C)	180	180	180	200	180	200
Durée (h)	4	6	4	5	6	5

La sélectivité élevée $S(\text{diacide} + \text{monocarboxylate})$ montre que la réaction d'hydrolyse du composé imide fournit essentiellement le composé diacide (sous forme diacide ou sous forme monocarboxylate).

Exemple 6 : influence du ratio molaire H₂O/imides

Des tests ont été réalisés, en système fermé, en faisant varier le rapport du nombre de moles d'eau sur le nombre de moles d'imides introduites.

Exemple	6A	6B	6C	6D
Durée (h)	4	4	6	4
Température (°C)	200	200	200	200
Pression (bar)	14	14	14	14
n(H ₂ O)/n(imides)	50	21	22	9
$\eta(\text{diacide} + \text{monocarboxylate})$	81,8	82,7	84,9	64,3

5 Le rendement optimal se situe pour un ratio molaire environ égal à 20.

Exemple 7 : hydrolyse de MGI en MGA en système continu

10 Dans un réacteur tubulaire d'une capacité de 20 ml doté d'un système de chauffage par fluide caloporteur, on charge en continu, avec un débit de 0,36 ml/min une solution aqueuse de mélange de composés imides de l'Exemple 1 à 16% massique. La température de réaction est de 210 °C et la pression en sortie de réacteur est réglée à 20 bars. Le temps de séjour à cette température est de l'ordre d'une heure.

15 D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de 90% et le rendement en diacide+monocarboxylate est de 83% (17% en diacide et 66% en monocarboxylate).

Exemple 8 : hydrolyse de succinimide en acide succinique en système fermé

20 Dans un autoclave de 10 ml fermé, on charge 0,71 g de succinimide (Aldrich) et 6,0 g d'eau à température ambiante. On chauffe 4 h à 200 °C sous la pression autogène.

On recueille le mélange réactionnel à la température ambiante. Le liquide brun obtenu pèse 6,21 g. L'eau est évaporée sous pression réduite à 60 °C.

Ce mélange comprend essentiellement l'acide succinique sous forme de sel d'ammonium (monocarboxylate).

25 D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de 91% et la sélectivité en monocarboxylate est de 96%.

Exemple 9 : hydrolyse de phtalimide en acide phtalique en système fermé

Dans un autoclave de 10 ml fermé, on charge 1,01 g de phtalimide (Aldrich) et 6,05 g d'eau à température ambiante. On chauffe 4 h à 200 °C sous la pression autogène.

On recueille le mélange réactionnel à la température ambiante. Le mélange obtenu pèse 7,06 g. L'eau est évaporée sous pression réduite à 60 °C.

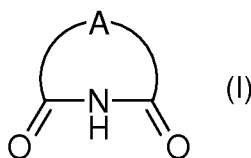
Ce mélange comprend essentiellement l'acide phtalique sous forme de sel d'ammonium (monocarboxylate).

5 D'après les analyses par HPLC et par potentiométrie, le taux de conversion est de 90% et la sélectivité en diacide+monocarboxylate est de 92% (2% en diacide et 90% en monocarboxylate).

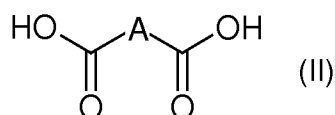
20
REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'au moins un composé diacide comprenant une étape de réaction d'hydrolyse d'au moins un composé imide, effectuée en l'absence de catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé imide est un composé ou un mélange de composés de formule générale (I) suivante :



et le composé diacide est un composé ou un mélange de composés de formule générale (II) suivante :



où le radical -A- représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 2 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le radical -A- représente un radical divalent hydrocarboné saturé comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, notamment un radical alkylène en C₂-C₆, de préférence de formule générale -C₄H₈-, de préférence ramifié.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, dans lequel le radical -A- est choisi dans le groupe constitué des radicaux -CH₂-CH₂-CH(CH₃)- et -CH₂-CH(CH₂CH₃)-.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel le composé imide de formule (I) est choisi dans le groupe constitué du 2-méthylglutarimide, du 2-éthylsuccinimide et leurs mélanges.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel le composé diacide de formule (II) est choisi dans le groupe constitué de l'acide 2-méthylglutarique, de l'acide 2-éthylsuccinique et de leurs mélanges.

7. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le groupe -A- représente un radical divalent hydrocarboné insaturé comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence choisi dans le groupe constitué du radical éthylényle et du radical o-phénylène.

5

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant, avant l'étape de réaction d'hydrolyse, une étape de mise en présence d'au moins un composé imide et d'eau pour obtenir un mélange du composé imide et d'eau.

10

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel, à l'issue de l'étape de mise en présence, le rapport molaire entre l'eau et le composé imide est compris de 10 à 100, de préférence compris de 15 à 30, typiquement environ égal à 20.

15

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape de réaction d'hydrolyse est effectuée à une température comprise de 160°C à 220°C.

20

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la température est de préférence comprise de 170°C à 200°C, de préférence environ égale à 180°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la durée de l'étape de réaction d'hydrolyse est comprise de 30 min à 6 h.

25

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'étape de réaction d'hydrolyse produit de l'ammoniac, ledit ammoniac étant évacué, de préférence par stripping à l'azote ou par entraînement à la vapeur d'eau, puis éventuellement récupéré par condensation.

30

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant une étape de récupération du composé diacide formé.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comprenant une étape de purification du composé diacide obtenu par distillation.