

PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES COMPRENANT DES FONCTIONS
NITRILES

- 5 [0001] La présente invention concerne la fabrication de composés comprenant des fonctions nitriles et de composés imide cycliques.
- [0002] Elle se rapporte plus particulièrement à la fabrication de composés comprenant des fonctions nitriles à partir de composés comprenant des fonctions carboxyliques, avantageusement d'origine naturelle et renouvelable, et à partir d'un
- 10 mélange N de dinitriles comprenant du méthyl-2 glutaronitrile (MGN), de l'éthyl-2 succinonitrile (ESN) et de l'adiponitrile (AdN).
- [0003] Les composés comprenant des fonctions nitriles sont des produits importants pour la fabrication de composés amines. Les composés dinitriles conduisent à des amines qui sont par exemple des monomères à l'origine de
- 15 polymères tels que le polyamide, par exemple. Les composés mononitriles conduisent à des amines ou à des amides qui sont par exemple utilisés pour la fabrication de tensioactifs cationiques.
- [0004] De nombreux procédés de synthèse de nitriles ont été proposés, notamment des procédés de synthèse à partir d'ammoniac et d'acides carboxyliques.
- 20 Ces procédés utilisent principalement comme matière première de départ des composés hydrocarbures issus du raffinage du pétrole, et de l'ammoniac, qui est obtenu à partir d'hydrogène provenant de procédés de vaporéformage qui consomment du gaz et de l'énergie.
- [0005] Compte tenu de l'épuisement de la ressource pétrolière, de nombreux
- 25 travaux de recherche sont entrepris pour développer des procédés de synthèse de ces composés, importants pour la fabrication de matériaux utilisés dans de nombreuses applications, à partir de matières premières ou ressources dites renouvelables, ou à partir de matières premières recyclées, qui sont habituellement détruites ou valorisées uniquement sous forme d'énergie. Généralement ces ressources renouvelables sont
- 30 produites à partir de matière végétale cultivée ou non telle que les arbres, les plantes comme la canne à sucre, le maïs, le manioc, le blé, le colza, le tournesol, la palme, le ricin ou analogues, ou à partir de matière animale telle que les graisses (suif etc.).
- [0006] Cette matière végétale ou animale est transformée par des procédés comprenant généralement plusieurs étapes mécaniques, chimiques voire biologiques.
- 35 [0007] Par ailleurs, à propos des matières premières recyclées, la fabrication de l'adiponitrile, un grand intermédiaire chimique utilisé notamment dans la synthèse de

l'hexaméthylène diamine et du caprolactame (monomères pour la fabrication des polyamides), obtenu par hydrocyanation du butadiène, génère un flux de sous-produits dinitriles comprenant majoritairement des composés dinitriles ramifiés comme le méthyl-2 glutaronitrile, l'éthyl-2 succinonitrile. Ce mélange de composés dinitriles ramifiés est obtenu par distillation pour le séparer de l'adiponitrile. Comme la séparation n'est généralement pas complète, le mélange de composés dinitriles ramifiés peut comprendre également une faible proportion d'adiponitrile.

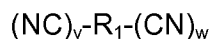
[0008] Plusieurs solutions ont été proposées pour valoriser ces sous-produits ou mélanges. Une de celles-ci consiste à hydrogéner les composés dinitriles en amines primaires notamment pour produire de la méthyl-2 pentaméthylènediamine (MPMD), utilisée comme monomère pour la fabrication de polyamides particuliers ou comme intermédiaire pour la production de vitamine B3 (nicotinamide).

Ce procédé requiert des étapes de purification du méthyl-2 glutaronitrile et de la méthyl-2 pentaméthylènediamine.

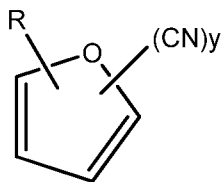
[0009] Dans l'industrie, ces sous-produits sont également valorisés sous forme de vapeur ou d'énergie par combustion. Toutefois, cette combustion peut demander un traitement des gaz pour éliminer les oxydes d'azote produits et elle produit du gaz carbonique qui est rejeté dans l'atmosphère.

[0010] Il existe donc un besoin et une demande importante de trouver de nouvelles voies de valorisation et transformation de ces composés dinitriles ou des mélanges en composés chimiques valorisables et économiquement intéressants.

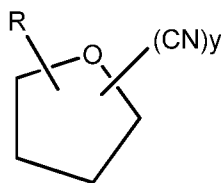
[0011] A cet effet, l'invention propose un procédé de préparation d'au moins un nitrile de formule générale I



ou respectivement d'au moins un nitrile de formule générale III

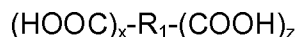


ou respectivement d'au moins un nitrile de formule générale V

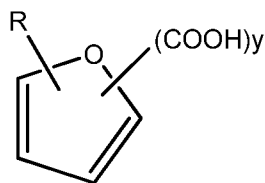


et d'au moins l'imide cyclique 3-méthyl-glutarimide, par réaction entre au moins un acide carboxylique de formule générale II

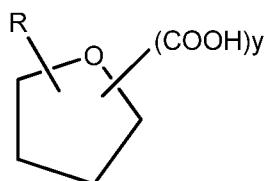
3



ou respectivement au moins un acide carboxylique de formule générale IV



5 ou respectivement au moins un acide carboxylique de formule générale VI



et au moins le méthyl-2 glutaronitrile (MGN), en présence d'un catalyseur acide de Lewis

avec

10 x, z est égal à 0 ou 1 avec (x+z) égal à 1 ou 2

v, w est égal à 0 ou 1 avec (v+w) égal à 1 ou 2

R₁ représente un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, pouvant comprendre des hétéroatomes, comprenant :

- de 4 à 34 atomes de carbone lorsque (x+z) est égal à 2,

15 - de 2 à 22 atomes de carbone lorsque (x+z) est égal à 1

y est égal à 1 ou 2

R symbolise un ou plusieurs substituants

[0012] L'acide carboxylique de formule IV ou VI peut être porteur d'un ou plusieurs substituants.

20 [0013] Avantageusement on met en œuvre un mélange N de dinitriles comprenant du méthyl-2 glutaronitrile (MGN), de l'éthyl-2 succinonitrile (ESN) et de l'adiponitrile (AdN). On obtient alors au moins les imides cycliques 3-méthyl-glutarimide et 3-éthyl-succinimide.

[0014] De préférence le mélange N de dinitriles est un mélange issu du procédé de fabrication de l'adiponitrile par double hydrocyanation du butadiène. Il correspond de préférence à la fraction de distillation permettant de séparer les dinitriles ramifiés (méthyl-2 glutaronitrile, éthyl-2 succinonitrile) de l'adiponitrile.

[0015] Ce mélange de dinitriles a généralement la composition pondérale suivante :

30 Méthyl-2 glutaronitrile : comprise entre 70 % et 95 %, de préférence entre 80 et 85%

Ethyl-2 succinonitrile : compris entre 5 % et 30 %, de préférence entre 8 et 12%

Adiponitrile : compris entre 0 % et 10 % , de préférence entre 1 et 5%
le complément à 100% correspondant à différentes impuretés

5 [0016] Le procédé de l'invention met en œuvre un acide carboxylique de formule générale II, IV ou VI telles que décrites ci-dessus.

[0017] Avantageusement l'acide carboxylique de formule générale II, IV ou VI est issu d'une matière renouvelable d'origine végétale ou animale.

10 [0018] Une matière ou ressource renouvelable est une ressource naturelle, animale ou végétale, dont le stock peut se reconstituer sur une période courte à l'échelle humaine. Il faut en particulier que ce stock puisse se renouveler aussi vite qu'il est consommé.

[0019] A la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matières premières renouvelables contiennent une proportion importante de ^{14}C . De préférence
15 les nitriles de l'invention sont constitués de carbone organique issu de matières premières renouvelables. Ainsi cette caractéristique préférée pourrait être certifiée par détermination de la teneur en ^{14}C selon l'une des méthodes décrites dans la norme ASTM D6866, notamment selon la méthode par spectrométrie de masse ou la méthode par spectrométrie à scintillation liquide qui sont décrites dans cette norme.

20 [0020] Ces ressources renouvelables peuvent être produites à partir de matière végétale cultivée ou non telle que les arbres, les plantes comme la canne à sucre, le maïs, le manioc, le blé, le colza, le tournesol la palme, le ricin ou analogues, ou à partir de matière animale telle que les graisses (suif etc.).

[0021] Par exemple, l'acide carboxylique de formule générale II, IV ou VI peut être
25 issu de ressources renouvelables tels que les huiles végétales ou les polysaccharides naturels comme par exemple l'amidon ou la cellulose, l'amidon pouvant être extrait, par exemple, du maïs, du blé ou de la pomme de terre. Il peut en particulier provenir de divers procédés de transformation, notamment de procédés chimiques classiques, de procédés de transformation par voie enzymatique ou encore par fermentation.

30 [0022] Lorsque le composé de formule II est un monoacide gras, ce dernier peut par exemple être obtenu à partir d'huile végétale ou animale par transformation chimique (hydrolyse des huiles).

[0023] Lorsque le composé de formule II est un diacide, ce dernier peut être obtenu
35 par fermentation à partir d'un monoacide gras obtenu selon la méthode ci-dessus. Par exemple, il est possible d'utiliser la levure *Candida Tropicalis* modifiée afin de réaliser la conversion d'un monoacide en diacide. On pourra notamment se référer aux documents WO 91/06660 et US 4474882. Le diacide peut également être obtenu à partir d'huile végétale ou animale par transformation chimique.

[0024] Lorsque la matière première est un polysaccharide, le composé de formule II est généralement obtenu par fermentation.

[0025] L'acide 2,5-furannedicarboxylique peut par exemple être obtenu à partir de l'acide mucique ou à partir de l'hydroxyméthylfurfural.

5 [0026] Le radical R_1 peut être un radical aliphatique, un groupement comprenant un radical aromatique ou cycloaliphatique, il peut être fonctionnalisé par exemple par une fonction hydroxyle, une fonction ester etc.

[0027] Le composé de formule II peut par exemple être choisi parmi l'acide trichloroacétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide
10 pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide adipique, l'acide heptanedioïque, l'acide octanedioïque, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, ou undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque, l'acide eicosanedioïque, l'acide
15 docosanedioïque, l'acide octadécénoïque, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide érucique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les dimères d'acides gras contenant 36 atomes de carbone, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique.

[0028] Avantageusement le composé de formule II est choisi parmi l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique,
20 l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide adipique, l'acide heptanedioïque, l'acide octanedioïque, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, ou undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque, l'acide eicosanedioïque, l'acide docosanedioïque, l'acide octadécénoïque, l'acide oléique, l'acide
25 ricinoléique, l'acide érucique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les dimères d'acides gras contenant 36 atomes de carbone, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique.

[0029] L'acide azélaïque peut être obtenu à partir de l'acide oléique, par ozonolyse.

[0030] L'acide heptanedioïque et l'acide sébacique peuvent être obtenus à partir d'huile de ricin.

30 [0031] L'acide dodécanedioïque peut être obtenu par bio-fermentation de l'acide dodécanoïque, également dénommé acide laurique, l'acide laurique pouvant être produit à partir d'huile de noix de coco ou d'huile de palme-kernel.

[0032] L'acide brassylique peut être obtenu à partir de l'acide érucique (notamment par ozonolyse), étant précisé que l'acide érucique se trouve sous forme d'ester dans le
35 colza.

[0033] L'acide tétradécanedioïque peut être obtenu par bio-fermentation de l'acide myristique, l'acide myristique pouvant être produit à partir d'huile de noix de coco ou d'huile de palme-kernel.

- [0034] L'acide hexadécanedioïque peut être obtenu par bio-fermentation de l'acide palmitique, ce dernier se trouvant dans l'huile de palme principalement.
- [0035] L'acide octadécanedioïque peut être obtenu par bio-fermentation de l'acide stéarique, étant précisé que l'acide stéarique peut être présent dans toutes les huiles végétales mais surtout dans les graisses animales.
- [0036] L'acide eicosanedioïque peut être obtenu par bio-fermentation de l'acide arachidique que l'on trouve majoritairement dans l'huile de colza.
- [0037] L'acide docosanedioïque peut être obtenu par métathèse de l'acide undécylénique que l'on extrait de l'huile de ricin.
- [0038] Le diacide linéaire aliphatique ayant 36 atomes de carbones est un dimère d'acide gras issu par exemple des sous-produits des résineux transformés par les procédés Kraft. Il peut également être obtenu par oligomérisation ou polymérisation d'acides gras monobasiques insaturés à longue chaîne hydrocarbonée (tels que l'acide linoléïque et l'acide oléïque), comme décrit notamment dans le document EP 0471566.
- [0039] Avantageusement R est choisi parmi :
- les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone,
 - les groupes alkyle mono-, poly- ou perhalogénés, linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et de 1 à 13 atomes d'halogène et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone et de 1 à 9 atomes d'halogène,
 - les groupes éther R_2-O- ou thioéther R_2-S- dans lesquels R_2 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ou le groupe phényle ,
 - les groupes acyloxy ou aroyloxy $R_2-CO-O-$ dans lesquels le groupe R_2 a la signification donnée précédemment,
 - les groupes acyle ou aroyle R_2-CO- dans lesquels le groupe R_2 a la signification donnée précédemment,
 - le groupe hydroxyle,
 - un atome d'halogène, de préférence, un atome de fluor.
- [0040] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, y est égal à 1 et R représente $-CO-O-R_3$ avec R_3 qui représente un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans la formule générale IV ou VI.
- [0041] De préférence le composé de formule IV ou VI est choisi parmi l'acide 2,5-furannedicarboxylique, l'acide 2,5-tetrahydrofurannedicarboxylique, l'acide 2-furoïque, l'acide 2,5-furannedicarboxylique monométhylester ou les acides 2,5-tetrahydrofurannedicarboxylique monométhylester.
- [0042] Dans le cadre du procédé de l'invention, on peut mettre en œuvre un mélange de plusieurs acides carboxyliques, par exemple un acide carboxylique de

formule générale II ou IV ou VI et un autre acide carboxylique, ou un mélange de plusieurs acides carboxyliques de formule II (ou IV ou VI). A titre d'exemple de mélange d'acides, on peut citer les cocoacides qui sont issus de l'huile de palme ou de l'huile de coco, les acides de suif etc.

5 [0043] La réaction de l'invention est réalisée en présence d'un catalyseur acide de Lewis. A titre d'exemple d'acide de Lewis, on peut citer AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , les triflates de lanthanides tel que $\text{Yb}(\text{OTf})_3$.

[0044] La quantité de catalyseur mise en œuvre est avantageusement comprise entre 0,1 et 4% molaire, de préférence entre 0,5 et 2% molaire, par rapport au nombre de
10 moles de réactifs mis en œuvre.

[0045] Le milieu réactionnel peut contenir des traces d'eau.

[0046] Le procédé de l'invention est avantageusement mis en œuvre à une température comprise entre 150 et 350°C. La pression mise en œuvre est généralement comprise entre la pression atmosphérique et quelques bars.

15 [0047] Le procédé de l'invention peut également être réalisé par application de micro-ondes sur le mélange réactionnel, comme alternative au chauffage traditionnel. La durée d'irradiation est avantageusement comprise entre 10 et 30 minutes, de préférence entre 5 et 15 minutes.

[0048] De façon avantageuse, on met en œuvre une quantité de méthyl-2
20 glutaronitrile (MGN) ou de mélange N de telle sorte qu'au moins une molécule de méthyl-2 glutaronitrile (MGN) ou d'éthyl-2 succinonitrile (ESN) est introduite dans le milieu réactionnel, par fonction acide de l'acide carboxylique de formule générale II ou IV ou VI à transformer en fonction nitrile.

[0049] Lorsque l'on met en œuvre un diacide comme acide de formule générale II ou
25 IV ou VI, on peut obtenir le dinitrile correspondant ou le nitrile acide correspondant (par exemple en mettant en œuvre un défaut de fonction nitrile).

[0050] Lors de la réaction entre le composé de formule (II) ou (IV) ou (VI) et le mélange N de dinitriles conformément à l'invention, des imides sont formés, notamment le 3-méthyl glutarimide issu du MGN et le 3-éthylsuccinimide issu de l'ESN.

30 [0051] Avantageusement, le procédé de l'invention comprend également une étape de récupération d'au moins le nitrile de formule (I) ou (III) ou (V) d'une part, et d'au moins l'imide cyclique d'autre part, à partir du milieu réactionnel.

[0052] Cette récupération peut être réalisée par séparation des composés du milieu réactionnel, selon toute méthode connue telle que la distillation.

35 [0053] Selon un premier mode de réalisation avantageux, les composés peuvent être obtenus par distillation réactive. En effet lorsque le nitrile de formule (I) ou (III) ou (V) que l'on souhaite obtenir a une température d'ébullition inférieure à celle de la température de réaction (ce qui est en particulier le cas pour les nitriles ayant un faible

nombre de carbones), on peut distiller ce nitrile au fur et à mesure de sa formation, ce qui déplace l'équilibre de la réaction en faveur de la formation de ce nitrile ; ceci est donc particulièrement avantageux. Cette méthode de distillation réactive peut par exemple être utilisée lorsque le nitrile de formule (I) ou (III) ou (V) est le 2,5-dicyanotetrahydrofuranne, ou un mononitrile tel que l'octanitrile ou le nonanitrile.

5 [0054] Selon un deuxième mode de réalisation avantageux, les composés peuvent être séparés par extraction à l'eau chaude. En effet les imides sont généralement solubles dans l'eau, contrairement notamment aux nitriles, ce qui permet une bonne séparation par une voie aisée à mettre en œuvre. Cette voie est à privilégier notamment lorsque les nitriles et les imides à séparer ont des températures d'ébullition qui sont proches et qu'ils sont par ce fait difficile à séparer par distillation classique par exemple. Cette méthode d'extraction à l'eau chaude peut par exemple être utilisée lorsque le nitrile de formule (I) est le lauronitrile, l'oléonitrile ou lorsque l'on met en œuvre un mélange d'acides de formule (II). La température de l'eau lors de
10 cette extraction est généralement supérieure ou égale à 50°C.

[0055] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le nitrile de formule (I) ou (III) ou (V) ainsi récupéré est hydrogéné pour former l'amine correspondante, selon une méthode connue de l'homme du métier. Lorsque l'on récupère un nitrile de formule (III), son hydrogénation peut conduire à l'amine correspondant au composé de
20 formule (V), par hydrogénation non seulement de la fonction nitrile, mais également par hydrogénation des doubles liaisons du cycle furannique. Ainsi on obtient une amine dont tous les carbones sont biosourcés (car issus d'un acide carboxylique biosourcé, c'est-à-dire un acide carboxylique issu d'une matière première renouvelable), et dont les atomes d'azote sont recyclés (car issus de sous-produits habituellement brûlés ce
25 qui génère du dioxyde de carbone et des oxydes d'azote, gaz à effet de serre qu'il faut traiter pour satisfaire la législation en vigueur). Les diamines peuvent être utilisées comme matières premières pour la fabrication des polyamides, qui seront ainsi partiellement ou complètement biosourcés en fonction des acides utilisés pour la polymérisation. Les amines peuvent également être utilisées pour préparer des
30 tensioactifs.

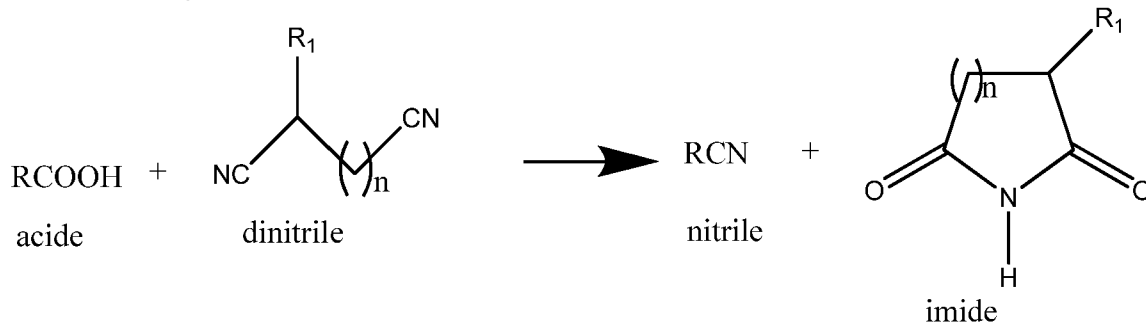
[0056] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on peut faire réagir l'imide cyclique récupéré selon le procédé de l'invention, avec un alcool pour former le diester correspondant. Un tel procédé est connu et notamment décrit dans le
35 document WO2008/009792 et WO 2009/056477. Les diesters peuvent être utilisés comme solvants.

[0057] D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples donnés ci-dessous.

EXAMPLES

5

Dans les exemples, la réaction suivante est mise en œuvre :



avec $n=2$
 $R1 = H$ ou CH_3

10

Le tableau ci-dessous indique les conditions opératoires des exemples ainsi que les résultats.

15

20

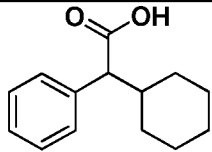
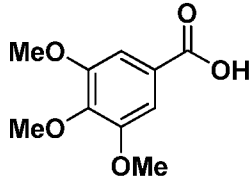
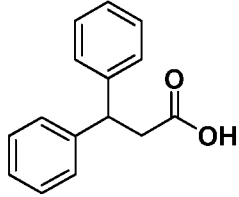
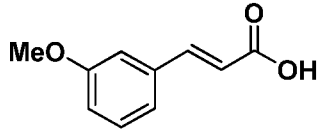
25

30

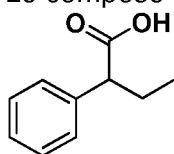
35

40

Tableau

Exemples	Acide	Dinitrile	Catalyseur % molaire	Mode	TT% acide	RR% nitrile	RR% imide
1 comparatif	Composé 1	glutaronitrile	-	thermique	44	40	42
1	Composé 1	glutaronitrile	AlCl ₃ 3 2%	thermique	85	83	84
2	Composé 1	glutaronitrile	Yb(OTf) ₃ 1%	thermique	90	69	85
3	Composé 1	glutaronitrile	ZnCl ₂ 1%	thermique	68	66	67
2 comparatif	Composé 1	glutaronitrile	-	micro-ondes	74	62	68
4	Composé 1	glutaronitrile	AlCl ₃ 1%	micro-ondes	85	75	80
5	Composé 1	glutaronitrile	ZnI ₂ 1%	micro-ondes	86	86	86
6	Composé 1	méthyl-2 glutaronitrile	AlCl ₃ 1%	thermique	84	76	83
7		glutaronitrile	AlCl ₃ 1%	micro-ondes	83	83	83
8		glutaronitrile	AlCl ₃ 1%	micro-ondes	57	52	55
9		glutaronitrile	AlCl ₃ 1%	micro-ondes	84	80	82
10		glutaronitrile	AlCl ₃ 1%	micro-ondes	66	40	65

Le composé 1 dans le tableau est le suivant :



5

Le pourcentage molaire de catalyseur dans le tableau est exprimé par rapport à la somme molaire des réactifs acide et dinitrile

- 10 Les deux modes opératoires thermique et micro-ondes indiqués dans le tableau sont décrits ci-dessous.

Mode thermique :

Dans un tube en verre, le dinitrile (3,0 mmol, 1,0 équiv.) est ajouté à un mélange d'acide (3,0 mmol) et de catalyseur (0,06 mmol, 0,02 équiv, sauf pour l'exemple 1 où
5 l'on met en œuvre 0,12 mmol, 0,04 équiv). Le tube est alors hermétiquement fermé (à l'aide d'un bouchon à vis) et laissé sous agitation magnétique à 200 °C pendant 5 h. Après réaction, le brut réactionnel est transféré dans un ballon de 50 mL avec 10 mL d'éthanol. Si nécessaire, le tube est placé dans un bain à ultra-sons à 60 °C, afin de favoriser la solubilisation du mélange réactionnel dans l'éthanol. À ce mélange sont
10 ensuite ajoutés 3 g de silice, afin de réaliser un dépôt solide après évaporation de l'éthanol. Enfin, le nitrile pur est obtenu après chromatographie sur colonne de silice (gradient de M₁ à M₉ puis M₀). L'imide cyclique est quant à lui obtenu après élution avec de l'acétate d'éthyle. La conversion en nitrile désiré est déterminée par RMN ¹H du brut. Les rendements indiqués sont les rendements des produits isolés après
15 purification.

Mode micro-ondes :

Dans un tube en verre prévu à cet effet, le dinitrile (3,0 mmol, 1.0 équiv.) est ajouté à un mélange d'acide (3,0 mmol) et de catalyseur (0,06 mmol, 0,02 équiv.). Le tube est
20 alors fermé à l'aide d'un bouchon adapté, puis il est laissé sous activation micro-ondes (appareil utilisé : **Monowave® 300 d'Anton Paar** et agitation magnétique à 300 °C pendant 10 mn. Après réaction, le brut réactionnel est transféré dans un ballon de 50 mL avec 10 mL d'éthanol. Si nécessaire, le tube est placé dans un bain à ultra-sons à 60 °C, afin de favoriser la solubilisation du mélange réactionnel dans l'éthanol. À ce
25 mélange sont ensuite ajoutés 3 g de silice, afin de réaliser un dépôt solide après évaporation de l'éthanol. Enfin, le nitrile pur est obtenu après chromatographie sur colonne de silice (gradient de M₁ à M₉ puis M₀). L'imide cyclique est quant à lui obtenu après élution avec de l'acétate d'éthyle. La conversion en nitrile désiré est déterminée par RMN ¹H du brut. Les rendements indiqués sont les rendements des produits isolés
30 après purification.

Note :

M₀ est un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle 80:20.
M₁ est un mélange éther de pétrole/M₀ 90:10,
35 M₂ est un mélange éther de pétrole/M₀ 80:20, etc.
M₉ est un mélange éther de pétrole/M₀ 10:90.

Exemple 6 comparatif

Dans un tricol de 100ml, on introduit 200 mmol de 2-méthylglutaronitrile et on ajoute 200 mmol d'acide 2-phénylbutanoïque. On agite et ajoute à la suspension 4 mmol d'acide orthophosphorique à 85%. On chauffe alors le milieu réactionnel à 200°C pendant 5 heures. Après ce temps, le milieu réactionnel est analysé et on obtient les résultats suivants

TT% du MGN = 52% , RR% en MGI = 51%, RR% en 2-phénylbutanenitrile = 45%

Exemple 11

10 Dans un tricol de 100ml, on introduit 200 mmol de 2-méthylglutaronitrile et 100mmol d'acide dodecanedioïque. On ajoute à la suspension 3mmol d'AlCl₃ anhydre . On chauffe alors à 200°C en agitant. On maintient dans ces conditions pendant 5 heures. On analyse ensuite le milieu réactionnel et on obtient les résultats suivants

TT%du MGN = 90%, RR% du MGI = 88% , RR% en dodecanedinitrile = 81%

15

Exemple 12

Dans un réacteur en verre de 250ml, on introduit 130g (1200 mmol) de 2-méthylglutaronitrile, 20g (120 mmol) d'acide isophtalique. On agite la suspension blanche et on ajoute 0,32g (2,4 mmol) de chlorure d'aluminium anhydre. On chauffe progressivement à 270°C et on maintient dans ces conditions pendant 4h.

20

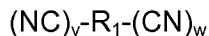
Pendant le montée en température, l'acide isophtalique se dissout dans le MGN.

On analyse ensuite par CPG le milieu réactionnel. On obtient un RR% en MGI de 76% et un rendement en 1,3-dicyanobenzène de 69%.

25

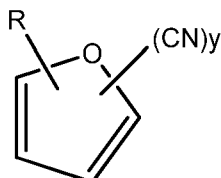
REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'au moins un nitrile de formule générale I

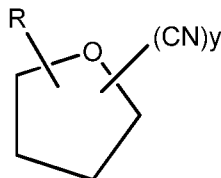


5

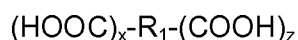
ou respectivement d'au moins un nitrile de formule générale III



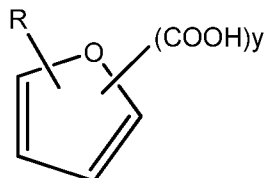
ou respectivement d'au moins un nitrile de formule générale V



10 et d'au moins l'imide cyclique 3-méthyl-glutarimide,
par réaction entre au moins un acide carboxylique de formule générale II

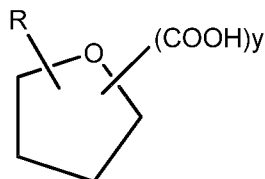


ou respectivement au moins un acide carboxylique de formule générale IV



15

ou respectivement au moins un acide carboxylique de formule générale VI



et au moins le méthyl-2 glutaronitrile (MGN), en présence d'un catalyseur acide de Lewis
avec

20 x, z est égal à 0 ou 1 avec (x+z) égal à 1 ou 2

v, w est égal à 0 ou 1 avec (v+w) égal à 1 ou 2

R₁ représente un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,
pouvant comprendre des hétéroatomes, comprenant :

- de 4 à 34 atomes de carbone lorsque (x+z) est égal à 2,

25 - de 2 à 22 atomes de carbone lorsque (x+z) est égal à 1

y est égal à 1 ou 2

R symbolise un ou plusieurs substituants

- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un mélange N de dinitriles comprenant du méthyl-2 glutaronitrile (MGN), de l'éthyl-2 succinonitrile (ESN) et de l'adiponitrile (AdN)
- 10 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange N de dinitriles est un mélange issu du procédé de fabrication de l'adiponitrile par double hydrocyanation du butadiène.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le mélange N de dinitriles a la composition pondérale suivante :
- 15 Méthyl-2 glutaronitrile : comprise entre 70 % et 95 %, de préférence entre 80 et 85%
- Éthyl-2 succinonitrile : compris entre 5 % et 30 %, de préférence entre 8 et 12%
- Adiponitrile : compris entre 0 % et 10 %, de préférence entre 1 et 5%
- 20 le complément à 100% correspondant à différentes impuretés
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de formule II, IV et/ou VI est issu d'une matière renouvelable d'origine végétale ou animale
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de formule II est choisi parmi l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide adipique, l'acide heptanedioïque, l'acide octanedioïque, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, ou undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque, l'acide eicosanedioïque, l'acide docosanedioïque, l'acide octadécénoïque, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide érucique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les dimères d'acides gras contenant
- 30 36 atomes de carbone, l'acide téréphtalique.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que R est choisi parmi :
- les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone,
 - 5 - les groupes alkyle mono-, poly- ou perhalogénés, linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et de 1 à 13 atomes d'halogène et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone et de 1 à 9 atomes d'halogène,
 - les groupes éther R_2-O- ou thioéther R_2-S- dans lesquels R_2 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus
 - 10 préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ou le groupe phényle ,
 - les groupes acyloxy ou aroyloxy $R_2-CO-O-$ dans lesquels le groupe R_2 a la signification donnée précédemment,
 - les groupes acyle ou aroyle R_2-CO- dans lesquels le groupe R_2 a la signification donnée précédemment,
 - 15 - le groupe hydroxyle,
 - un atome d'halogène, de préférence, un atome de fluor.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que y est égal à 1 et R représente $-CO-O-R_3$ avec R_3 qui représente un groupe alkyle ayant de 1 à 4
- 20 atomes de carbone dans la formule générale IV ou VI
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de formule IV est l'acide 2,5-furannedicarboxylique, l'acide 2,5-tetrahydrofurannedicarboxylique, l'acide 2-furoïque, l'acide 2,5-furannedicarboxylique
- 25 monométhylester ou les acides 2,5-tetrahydrofurannedicarboxylique monométhylester
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de récupération d'au moins le nitrile d'une part, et d'au moins l'imide cyclique 3-méthyl-glutarimide d'autre part, par séparation des composés du
- 30 milieu réactionnel
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'au moins le nitrile récupéré est hydrogéné pour former l'amine correspondante.
- 35 12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que l'on fait réagir au moins l'imide cyclique 3-méthyl-glutarimide récupérée avec un alcool pour former le diester correspondant