

DESCRIPTION

TITRE : Procédé de fabrication de la méthionine

L'invention porte sur une amélioration d'un procédé de fabrication de la méthionine ou de son analogue sélénié (séléno-méthionine), à partir des précurseurs 2-amino-4-méthylthiobutyronitrile ou 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile pour la méthionine, ou du 2-amino-4-méthylsélénobutyronitrile ou 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile pour la séléno-méthionine.

La dimension du marché de la méthionine n'est plus à présenter, notamment en nutrition animale, et ses procédés de fabrication sont toujours le champ de nombreux développements. Les dérivés séléniés de la méthionine sont eux aussi des constituants d'intérêts majeurs en nutrition animale.

La préparation de la méthionine peut être opérée par différents procédés mettant en jeu divers intermédiaires de synthèse, et en particulier le 2-amino-4-méthylthiobutyronitrile (AMTBN), le 2-amino-4-méthylthiobutyramide (AMTBM) et le 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN).

Le document WO01/60790A1 décrit une synthèse de la méthionine à partir du 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile (HMTBN). Par réaction avec l'ammoniac, l'HMTBN est transformé en AMTBN qui, à son tour, est mis à réagir avec l'acétone en milieu basique pour former l'AMTBM. Une hydrolyse catalytique de l'AMTBM, en présence d'un composé de titane présentant une porosité déterminée, conduit au méthioninate d'ammonium à partir duquel la méthionine est récupérée.

On connaît selon le document WO2004/089863A1, un procédé de fabrication du sel d'ammonium de l'HMTBA à partir du précurseur nitrile de l'HMTBA, l'HMTBN, selon lequel l'HMTBN en solution aqueuse, mis en présence d'un catalyseur à base de titane, est converti en une seule étape au sel d'ammonium de l'HMTBA. Cette synthèse conduit aussi à la formation de la méthionine et l'HMTBM, et les rendements annoncés en sel d'ammonium de l'HMTBA sont de l'ordre de 10%. Ils sont trop insuffisants pour envisager une application de ce procédé à l'échelle industrielle.

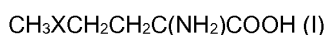
La présente invention fournit une alternative aux procédés existants permettant de s'affranchir d'une étape au moins, tout en conduisant à la méthionine ou son dérivé sélénié, en des rendements élevés.

Il a été découvert selon l'invention que les intermédiaires amino-nitrile (AMTBN ou son équivalent sélénié) et hydroxy-nitrile (HMTBN ou son équivalent sélénié) pouvaient être transformés en méthionine (ou en séléno-méthionine) en une seule étape, en présence d'eau et d'un catalyseur et, le cas échéant, d'ammoniac ou d'un sel d'ammonium. L'accessibilité et les performances de cette conversion sont telles que sa transposition à une production industrielle de la méthionine est concevable. Par rapport aux procédés de synthèse connus et leurs

améliorations qui restent insuffisamment bénéfiques pour que les procédés industriels classiques soient modifiés, la présente invention représente une réelle avancée. Des rendements significatifs sont obtenus en des temps très courts.

Ainsi, l'invention apporte un procédé de préparation d'un composé de formule (I),

5 [Chem 1]



où X représente S ou Se,

par conversion catalytique d'un composé de formule (II)

[Chem 2]

10 $\text{CH}_3\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Y})\text{CN} \text{ (II)}$

où X représente S ou Se et Y représente NH_2 ou OH,

lorsque Y représente NH_2 , la conversion étant effectuée en présence d'eau et d'au moins un catalyseur comprenant au moins de l'alumine, du dioxyde de titane ou un mélange de ceux-ci, et le cas échéant de NH_3 ou d'un sel d'ammonium, et

15 lorsque Y représente OH, la conversion étant effectuée en présence d'eau, d'au moins un catalyseur comprenant au moins de l'alumine, du dioxyde de titane, de la zircone ou un mélange de ceux-ci, et de NH_3 ou d'un sel d'ammonium.

Par l'expression « le cas échéant », on entend selon l'invention que, lorsque le procédé implique le précurseur hydroxy-nitrile qui est le composé de formule (II) dans laquelle Y
20 représente OH, la présence de NH_3 ou d'un sel d'ammonium est nécessaire, alors qu'elle ne l'est pas lorsque le procédé implique le précurseur amino-nitrile qui est le composé de formule II dans laquelle Y représente NH_2 . Cette définition n'exclut toutefois pas la présence de NH_3 lorsque le procédé engage le précurseur amino-nitrile, cette variante constituant une mise en œuvre particulière de l'invention, décrite plus loin.

25 Un sel d'ammonium selon l'invention comprend tout sel répondant à la formule $(\text{NH}_4)_n\text{A}$ où A est notamment choisi parmi les halogènes, les carbonates, les hydrogénocarbonates, les phosphates, les hydrogénéphosphates, les sulfates, les hydrogénosulfates, l'acétate, le citrate, formate, hydroxide et n est un entier variant de 1 à 5. A titre d'illustration, il peut être choisi parmi $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

30 En présence d'un tel catalyseur ci-dessus, le composé de formule (II) peut être transformé directement en méthionine, alors que les procédés connus à partir du composé amino-nitrile ou du composé hydroxy-nitrile nécessitent de passer par l'intermédiaire amino-amide ou hydroxy-nitrile correspondant, qui est ensuite hydrolysé en méthionine, chacune des étapes recourant à des conditions opératoires différentes.

35 Dans le présent texte, sauf autrement spécifié, on emploiera indifféremment les termes « composé (II) où Y est NH_2 », « AMTBN » et « amino-nitrile » pour désigner le 2-amino-4-

méthylthiobutyronitrile, et par analogie, le 2-amino-4-méthylsélénobutyronitrile. De même, les termes « composé (II) où Y est OH », « HMTBN » et « hydroxy-nitrile » renvoient au 2-hydroxy-4-méthylthiobutyronitrile, et par analogie, au 2-hydroxy-4-méthylsélénobutyronitrile. Par composé (II), on entend toutes ces dénominations et donc ces deux composés, pris ensemble ou isolément.

Par « transformé directement », on doit comprendre que, lorsque le procédé est réalisé à l'échelle industrielle, la transformation peut être conduite dans un seul et même réacteur qui comprend le catalyseur, le réacteur étant alimenté en un mélange eau, composé (II) et optionnellement NH_3 ou sel d'ammonium, ou bien par chacun des réactifs séparément, leur mélange étant réalisé dans le réacteur.

Le terme catalyseur tel qu'employé renvoie généralement à la phase active du catalyseur, sans exclure le fait que le catalyseur peut être dopé et/ou supporté.

Par alumine, dioxyde de titane et zircone, on entend tous les polymorphes, le cas échéant, de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , du dioxyde de titane TiO_2 et du dioxyde de zirconium ZrO_2 , respectivement, ces formes étant bien connues de l'homme du métier. Le catalyseur peut aussi être une combinaison par deux, voire par trois, de l'alumine, du dioxyde de titane et de la zircone. Il peut aussi comprendre toute autre entité favorisant sa fonction catalytique.

Les caractéristiques, applications et avantages de l'invention sont ci-après exposés plus en détails, étant entendu que ces caractéristiques peuvent être considérées indépendamment les unes des autres, ou en combinaison, quelle que soit la combinaison.

Selon l'invention, le catalyseur comprend ou consiste en un ou plusieurs composés choisis parmi l'alumine, le dioxyde de titane et la zircone ; il(s) constitue(nt) au moins la phase active du catalyseur, optionnellement le support. Ainsi, si le catalyseur n'est pas en totalité constitué de l'un ou plusieurs desdits oxydes, il peut comprendre tout autre composé n'affectant pas les performances du catalyseur, voire les renforçant. Dans une variante de l'invention, le catalyseur consiste en l'un desdits oxydes.

Le catalyseur peut être dopé et/ou supporté. Il peut être dopé par tout élément ou composé classiquement utilisé et bien connu de l'homme du métier. A titre d'illustration, le dopage du catalyseur peut être réalisé par un ou plusieurs des éléments et composés choisis parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le lanthane et tout composé des éléments précités. Les éléments suivants K, Cs, Sr, Ba et La sont à privilégier. Si le catalyseur ne consiste pas uniquement en alumine, dioxyde de titane et/ou zircone, il peut aussi être supporté par tout autre composé classiquement utilisé et bien connu de l'homme du métier, et en particulier la silice et les silicoaluminates.

Selon l'invention, l'ensemble des catalyseurs solides mentionnés ci-dessus peuvent être sous forme de poudre ou préférentiellement sous forme de billes, extrudés, tablettes, trilobes ou

toute autre forme lui permettant d'être utilisé dans un réacteur, de préférence un réacteur en lit fixe ou autres ou en mode batch dans un réacteur ouvert ou sous pression.

Ledit catalyseur a avantageusement une surface spécifique d'au moins 10 m²/g. En-dessous de cette limite, les performances du catalyseur chutent rapidement avec notamment un
5 déclin de la sélectivité en méthionine au profit de celle en AMBTM ou HMTBM selon le composé (II), et une diminution de la conversion du composé (II). Cette observation s'applique à l'équivalent sélénié. La limite supérieure de la surface spécifique n'est pas déterminante dans le cadre de l'invention, celle-ci étant imposée par les phases actives disponibles dans le commerce. Les valeurs de surface spécifique indiquées dans le présent texte sont déterminées par la
10 méthode la plus courante soit la physisorption d'azote et calculées par la méthode BET.

Dans une mise en œuvre préférée du procédé de l'invention, le catalyseur est présent en une concentration massique de 0,1% à 200% par rapport à la masse du composé (II), de préférence de 0,5% à 100% et mieux encore de 1% à 50%.

Selon l'invention, des équipements différents peuvent être envisagés pour réaliser la
15 réaction en batch ou continu : le catalyseur solide dopé ou non peut être immobilisé dans un réacteur sous forme de grains ou d'extrudés ou tout autre forme ou supporté sur une mousse métallique. Le réacteur associé à ce type de catalyseur est préférentiellement un lit fixe tubulaire ou multitubulaire, opéré en mode ruisselant ou noyé isotherme ou adiabatique, ou un réacteur échangeur enduit de catalyseur.

La conversion de l'AMTBN ou de l'HMTBN dans le cadre de l'invention est
20 avantageusement effectuée à une température allant de 20°C à 200°C, voire de 50°C à 150°C, et mieux encore de 80°C à 110°C. Il a été constaté, sur une période de réaction allant de l'ordre de 10 minutes à 3 heures, qu'à une température inférieure à 20°C, la réaction est fortement ralentie, et qu'à compter de 110°C, plus la température augmente, plus la sélectivité en dinitrile
25 et polypeptide de la méthionine s'accroît au détriment de celle en méthionine. Sur la plage de 80°C à 110°C, on observe que la sélectivité en méthionine est élevée.

L'AMTBN ou l'HMTBN est généralement en solution aqueuse. Celle-ci peut avoir été préparée en vue de la mise en œuvre du procédé, ou provenir d'un milieu réactionnel dans lequel
30 l'AMTBN ou l'HMTBN a été produit, respectivement. Dans ce cas, l'AMTBN ou l'HMTBN peut ne pas être pur et comporter des traces, voire des quantités plus grandes mais restant négligeables en ce qu'elles n'agissent pas défavorablement sur la conversion de l'AMTBN ou l'HMTBN selon l'invention.

La concentration de l'AMTBN ou celle de l'HMTBN, selon la transformation mise en œuvre, peut avoir une influence sur les performances du procédé et notamment lorsqu'elle est
35 trop élevée. Ainsi, selon une variante de l'invention, l'AMTBN est en solution aqueuse en une concentration allant de 0,01 M à 10 M, de préférence de 0,05 M à 1 M, et mieux encore de 0,2 M

à 0,4 M. On a relevé qu'au-delà de 1 M, voire même de 0,8 M, si la conversion en AMTBN reste forte, la sélectivité en méthionine diminue alors que celle en AMTBM, en dinitrile et même en polypeptide, respectivement, s'élève.

Lorsque la fabrication de méthionine selon l'invention implique l'HMTBN, il convient d'ajouter de l'ammoniac au milieu réactionnel. Il est de préférence présent en une teneur variant de 1 équivalent à 50 équivalents par rapport à l'HMTBN en ammoniac. L'ammoniac peut être apporté au milieu par toute technique, mais avantageusement, il est approvisionné sous forme d'un bullage en continu.

Il a été observé que la présence d'ammoniac dans la solution d'AMTBM avant sa conversion, améliore significativement la sélectivité en méthionine tout en diminuant la sélectivité en dinitrile croissante au cours du temps en l'absence d'ammoniac. L'invention concerne ainsi une mise en œuvre avantageuse du procédé décrit ci-dessus dans lequel l'AMTBN est mis en présence d'ammoniac avant d'être mis en contact avec le catalyseur, voire pendant la conversion catalytique au sein du réacteur. De préférence, de l'ammoniac est apporté dans la solution d'AMTBN par bullage, éventuellement à l'aide d'un gaz porteur inerte, tel que l'azote.

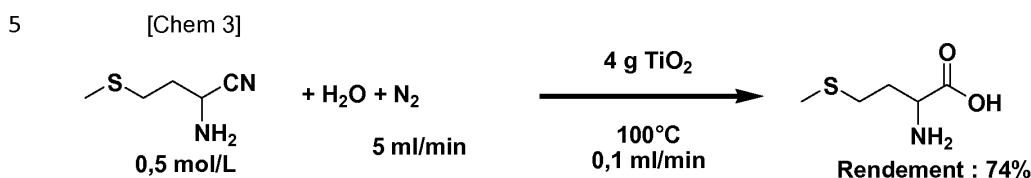
L'invention concerne aussi la mise en œuvre du procédé de l'invention en continu, et avantageusement en présence d'ammoniac, et mieux encore d'un bullage d'ammoniac, dans la solution d'AMTBN, avant sa conversion. Selon cette variante, le procédé est conduit sous pression de 1 à 20 bar, de préférence de 2 et 10 bar. Ainsi, l'invention fournit un dispositif comprenant une cuve pour la solution d'AMTBN et dans laquelle un bullage d'un mélange d'ammoniac et d'azote est prévu. La solution d'AMTBN est pompée vers un réacteur en inox qui comprend le catalyseur et qui est chauffé au moyen d'un manchon à une température de 80 à 100°C. Le milieu réactionnel est soutiré vers un séparateur gaz/liquide duquel l'ammoniac sera retiré et depuis lequel le liquide sera traité pour récupérer la méthionine. La solution est alors évaporée jusqu'à obtenir un solide, puis le solide est recristallisé dans un mélange eau/éthanol (1/6) à 60°C. La méthionine ainsi obtenue sous forme d'un solide blanc est lavée, filtrée puis séchée. Ce procédé en continu décrit pour l'obtention de méthionine à partir d'AMTBN s'applique à l'identique à l'obtention de méthionine à partir d'HMTBN, l'apport en ammoniac étant toutefois indispensable.

Selon un autre aspect, il est apporté un procédé de transformation catalytique contrôlée du 2-amino-4-méthylthiobutyronitrile ou du 2-amino-4-méthylsélénobutyronitrile en 2-amino-4-méthylthiobutyramide ou du 2-amino-4-méthylsélénobutyramide, respectivement, ladite conversion est effectuée en présence d'au moins un catalyseur comprenant ou consistant en l'alumine ou le dioxyde de titane.

L'invention et ses avantages sont illustrés dans les exemples ci-après.

Exemple 1 : Préparation de méthionine à partir d'AMTBN en présence de TiO₂, selon l'invention

La réaction d'hydrolyse de l'AMTBN et les conditions dans lesquelles elle est conduite sont décrites dans le schéma ci-dessous.



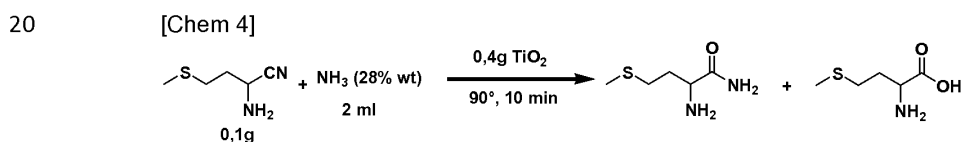
Dans un flacon à vis de 1 litre, on introduit 65 g d'AMTBN avec 1000 ml d'H₂O. La solution est agitée à température ambiante avec un flux d'azote (5 ml/min), la solution est injectée dans un réacteur tubulaire chauffé à 100°C avec un débit de 0,1 ml/min (temps de contact 10 minutes) et contenant 4 grammes de TiO₂ (anatase, 150 m²/g, Norpro, ST 61120). La réaction est suivie sur 48 heures par RMN du proton.

La conversion de l'AMTBN est supérieure à 90%, le rendement en méthionine est en moyenne de 74% avec une sélectivité moyenne de 81% et le rendement en dinitrile est en moyenne de 11% avec une sélectivité moyenne 12%.

15

Exemple 2 : Préparation de méthionine à partir d'AMTBN en présence de TiO₂ et d'ammoniac, selon l'invention – Influence de la surface spécifique de TiO₂

La réaction d'hydrolyse de l'AMTBN et les conditions dans lesquelles elle est conduite sont décrites dans le schéma ci-dessous.



2.1 TiO₂ (sous forme d'anatase) d'une BET de 90 m²/g

Dans un flacon de 10 ml, 0,4 g de TiO₂ (sous forme d'anatase) (90 m²/g), puis 0,1 g d'AMTBN (98%) avec 2 mL d'une solution d'ammoniacale à 28% en poids ont été introduits. La solution a été chauffée à 90°C pendant 10 minutes au bout desquelles la solution a été filtrée et analysé par RMN du proton.

Les rendements sont en méthionine de 93%, en AMTBM de 1% et en dinitrile de 6%.

2.2 TiO₂ (sous forme d'anatase) d'une BET de 275 m²/g

Dans un flacon de 10 ml, 0,4 g de TiO₂ (sous forme d'anatase) (275 m²/g), puis 0,1 g d'AMTBN (98%) avec 2 mL d'une solution d'ammoniacale à 28% en poids ont été introduits. La

30

solution a été chauffée à 90°C pendant 10 minutes au bout desquelles la solution a été filtrée et analysé par RMN du proton.

Les rendements sont en méthionine de 95%, en AMTBM de 1% et en dinitrile de 4%.

On préférera un catalyseur TiO_2 ayant une BET d'au moins 90%.

5

Exemple 3 : Préparation de la méthionine à partir d'AMTBN, en présence de dioxyde de titane dopé et d'ammoniac, selon l'invention

Cet exemple porte l'utilisation de TiO_2 dopé au césium et au strontium, respectivement. Le dopage a été réalisé par une méthode d'imprégnation du TiO_2 avec de l'hydroxyde de césium ou de l'hydroxyde de strontium, avec une teneur de 4% en masse de césium et de strontium (non métallique).

10

Une solution d'AMTBN à 0,8 mol/L est mise en contact avec 5 g de l'un ou l'autre des catalyseurs dopés pendant 10 minutes à une température de 100°C.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous.

15

[Tableau 1]

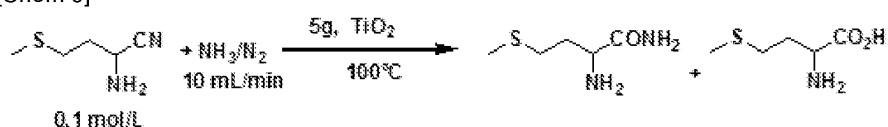
Dopage	Conversion de l'AMTBN	Sélectivité en Met	Sélectivité en AMTBM	Sélectivité en dinitrile	Sélectivité en autres
Cs	95%	88%	0%	7%	5%
Sr	96%	80%	13%	4%	3%

Exemple 4 : Préparation de la méthionine à partir d'AMTBN en présence de dioxyde de titane et d'ammoniac selon un procédé en continu de l'invention

La réaction d'hydrolyse de l'AMTBN et les conditions dans lesquelles elle est conduite sont décrites dans le schéma ci-dessous.

20

[Chem 5]



Le catalyseur est un oxyde de titane ayant une surface spécifique de 150 m²/g.

25

5 g de ce catalyseur sont placés dans le réacteur où une solution aqueuse d'AMTBN à 0,1 mol/L est mise à circuler avec un débit de 0,2 ml/min, et un flux d'ammoniac de 10 ml/min. La température de réaction est 100°C et le temps de contact est de 6 minutes.

Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

[Tableau 2]

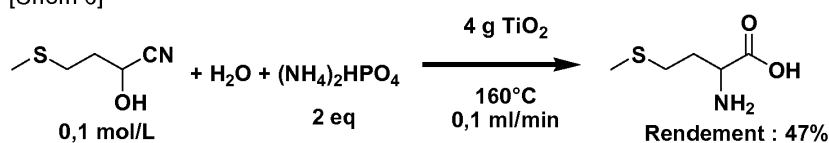
Durée du suivi	Conversion de l'AMTBN	Sélectivité en Met	Sélectivité en AMTBM	Sélectivité en dinitrile	Sélectivité en autres
1h	94%	88%	5%	3%	4%
4h	96%	90%	2%	4%	4%

On observe que le système est stable en conversion et en sélectivité, avec une forte sélectivité en méthionine (90%), une conversion très élevée de l'AMTBN (96%) et une faible sélectivité vers les autres produits. Les rendements en méthionine et en AMTBM sont respectivement de 86% et de 2%.

Exemple 4 : Préparation de méthionine à partir d'HMTBN, en présence d'un dioxyde de titane et de diammonium hydrogénophosphate, selon l'invention

La réaction d'hydrolyse de l'HMTBN et les conditions dans lesquelles elle est conduite sont décrites dans le schéma ci-dessous.

[Chem 6]

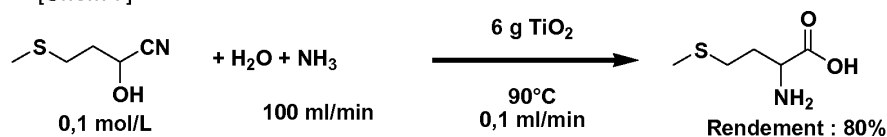


Dans un flacon à vis de 1 litre, on introduit 13,1 g d'HMTBN avec 1000 ml d'H₂O. La solution est agitée à température ambiante avec un flux d'azote, la solution est injectée dans un réacteur tubulaire chauffé à 160°C avec un débit de 0,1 ml/min (temps de contact 10 minutes) et contenant 4 grammes de TiO₂ (anatase, 150 m²/g, Norpro, ST 61120). La réaction est suivie par HPLC, le rendement en méthionine est de 47%.

Exemple 5: Préparation de méthionine à partir de HMTBN, en présence d'un dioxyde de titane et d'ammoniac, selon l'invention

La réaction d'hydrolyse de l'HMTBN et les conditions dans lesquelles elle est conduite sont décrites dans le schéma ci-dessous.

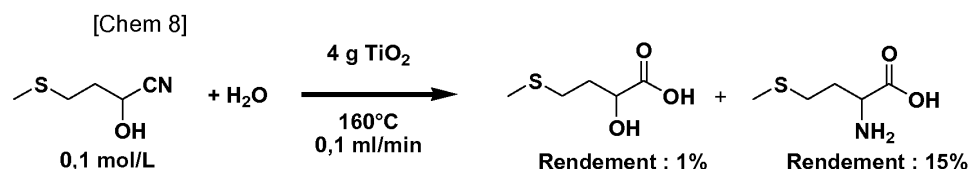
[Chem 7]



Dans un flacon à vis de 1 litre, on a introduit 13,1 g d'HMTBN avec 1000 ml d'H₂O. La solution est agitée à température ambiante avec un flux d'ammoniac avec un débit de 100 ml/min, la solution est injectée dans un réacteur tubulaire chauffé à 90°C avec un débit de 0,1 ml/min (temps de contact 15 minutes) et contenant 6 grammes de TiO₂ (anatase, 150 m²/g, Norpro, ST 61120). La réaction est suivie par HPLC, le rendement en méthionine de 80%.

Exemple 6 : Préparation de méthionine en présence d'un dioxyde de titane, à partir d'HMTBN mais sans source d'ammoniac, selon l'art antérieur

La réaction d'hydrolyse de l'HMTBN et les conditions dans lesquelles elle est conduite sont décrites dans le schéma ci-dessous.



Dans un flacon à vis de 1 litre, on a introduit 13,1 g d'HMTBN avec 1000 ml d'H₂O. La solution est agitée à température ambiante avec un flux d'azote, la solution est injectée dans un réacteur tubulaire chauffé à 160°C avec un débit de 0,1 ml/min (temps de contact 10 minutes) et contenant 4 grammes de TiO₂ (anatase, 150 m²/g, Norpro, ST 61120). La réaction est suivie par HPLC, le rendement en HMTBA est de 1% et de 15% en méthionine.

La comparaison des résultats des exemples 4 à 5 selon l'invention, avec ceux obtenus dans un procédé conduit sans ammoniac ou sel d'ammonium à l'exemple 6, démontre un gain considérable des performances de la fabrication de la méthionine dans un procédé de l'invention. Le même bénéfice est observé dans la fabrication de la sélénométhionine.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé de formule I,
[Chem 1]
5 $\text{CH}_3\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (I)
où X représente S ou Se,
par conversion catalytique d'un composé de formule II
[Chem 2]
 $\text{CH}_3\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Y})\text{CN}$ (II)
10 où X représente S ou Se et Y représente NH_2 ou OH,
caractérisé en ce que,
lorsque Y représente NH_2 , la conversion est effectuée en présence d'eau et d'au moins
un catalyseur comprenant au moins de l'alumine, du dioxyde de titane ou un mélange de ceux-
ci, et
15 lorsque Y représente OH, la conversion est effectuée en présence d'eau, d'au moins un
catalyseur comprenant au moins de l'alumine, du dioxyde de titane, de la zircone ou un mélange
de ceux-ci, et de NH_3 ou d'un sel d'ammonium.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il implique le composé de
formule II dans laquelle Y représente OH et ladite conversion est effectuée en présence d'eau,
20 d'au moins un catalyseur comprenant ou consistant en au moins de l'alumine, du dioxyde de
titane, de la zircone ou un mélange de ceux-ci, et NH_3 ou un sel d'ammonium.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur est dopé,
de préférence il est dopé avec un ou plusieurs des éléments et composés choisis parmi les
métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le lanthane et tout composé des éléments précités,
25 et de préférence au moins l'un de K, Cs, Sr, Ba.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit
catalyseur a une surface spécifique BET d'au moins $10 \text{ m}^2/\text{g}$.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le
catalyseur est en une concentration massique de 0,1% à 200% par rapport à la masse du
composé (II), de préférence de 0,5% à 100% et mieux encore de 1% à 50%.
30
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le
composé de formule (II) avec Y représente NH_2 est en solution aqueuse en une concentration
allant de 0,01 M à 10 M, de préférence de 0,05 M à 1 M, et mieux encore de 0,2 à 0,4 M.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la
35 conversion est effectuée à une température allant de 20°C à 200°C , de préférence de 50°C à
 150°C , et mieux encore de 80°C à 110°C .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, avant la conversion, le composé de formule (II) avec Y représentant NH_2 est mis en présence d'ammoniac.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé de formule (II) avec Y représentant OH, est mis en présence d'un sel d'ammonium choisi parmi $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est conduit en continu.