

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑳ Date de dépôt : 28.12.98.

⑳ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.06.00 Bulletin 00/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : COLIN PASCALE, MOREL PHILIPPE et JACQUOT ROLAND.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION D'ALKYLHYDROGENOHALOSILANES (AHHS) PAR HYDROGENATION CATALYTIQUE D'ALKYLHALOSILANES (AHS) EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR METALLIQUE.

⑤⑦ L'invention concerne la valorisation d'un sous-produit de la synthèse directe à savoir le MeSiCl_3 , par hydrogénation catalytique en phase vapeur de ce sous-produit aux fins d'obtenir du MeHSiCl_2 dont la valeur ajoutée est plus importante.

Le but de l'invention est de fournir un procédé de préparation de MeHSiCl_2 par hydrogénation catalytique de MeSiCl_3 en présence d'un catalyseur métallique, avec des sélectivités élevées en MeHSiCl_2 , de manière économique et sans avoir recours à des conditions drastiques et peu industrielles de mise en œuvre.

Conformément à l'invention on met, pour ce faire, en œuvre un catalyseur comprenant un agent catalytique bimétallique ruthénium/étain. Cet agent catalytique est obtenu en faisant réagir un chlorure du ruthénium et un chlorure d'étain en milieu acide. En pratique, le catalyseur est constitué par un support du type poudre de silice imprégné par l'agent catalytique ruthénium/étain.

FR 2 787 791 - A1



La présente invention concerne l'hydrogénolyse catalytique de liaisons Si-X (X = halogène, de préférence Cl) comprises dans des composés de type alkylhalosilane (**ahs**), par exemple méthylchlorosilane, pour transformer ces **ahs** en alkylhydrogénohalosilanes (**ahhs**), par exemple méthylhydrogénochlorosilane. En particulier, l'hydrogénolyse visée par l'invention est du genre de celles faisant intervenir de l'hydrogène gazeux et un catalyseur métallique avec production d'hydrure d'halogène.

Plus particulièrement encore, l'invention concerne la valorisation de sous-produits de la synthèse directe (ou synthèse de Rochow-Muller) qui permet la production de méthylchlorosilanes (MCS) qui sont des monomères de base pour la fabrication de silicones par hydrolyse de liaisons Si-Cl et création par polycondensation de polysiloxanes à motifs siloxyles "D" ($-\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}-$), "M" ($-\text{Me}_3\text{SiO}-$), "T" ($-\text{MeSiO}_{3/2}-$), "Q" ($-\text{SiO}_{4/2}$). La synthèse directe s'effectue par réaction entre le silicium métallique et le chlorure de méthyle à une température comprise entre 250 et 300°C, en présence d'un catalyseur à base de cuivre, de zinc ou d'étain. Cette synthèse conduit à un mélange dans lequel le diméthylchlorosilane Me_2SiCl_2 est majoritaire (environ 90%) mais aussi à des produits plus lourds constitués principalement de disilanes (environ 8%) de formule : $:\text{Me}_p\text{Cl}_{3-p}-\text{Si}-\text{Si}-\text{Cl}_{3-q}\text{Me}_q$ (p, q = 1 ou 2).

D'autres MCS dits "légers" sont également formés à l'issue de cette synthèse directe. Ces MCS légers sont produits en faible proportion. Il s'agit notamment du MeSiCl_3 (7-18%), du MeSiCl_2 (0,5%) et en plus faibles quantités encore le Me_2HSiCl , le MeHSiCl_2 , le Me_4Si , le HSiCl_3 et l'isopentane. Les MCS légers sont compris dans le flux sortant de la tête d'une ou plusieurs colonnes de distillation. Cette opération de distillation permet la séparation des différents produits de la synthèse directe.

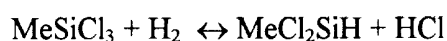
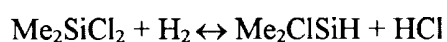
Parmi les MCS légers, MeSiCl_2 constitue la brique de base pour la formation de chaînes polysiloxanes à motifs D ($-\text{Me}_2\text{SiO}-$), Me_3SiCl sert de bloqueur en bout de chaîne, MeSiCl_3 permet la réticulation du polymère et les composés MeHSiCl_2 et Me_2HSiCl rendent possible la fonctionnalisation du polymère par utilisation de la liaison Si-H. Me_2HSiCl qui ne possède qu'une liaison Si-Cl, permet une fonctionnalisation sélective en bout de chaîne, qui est particulièrement recherchée.

Ainsi, la valeur relative des MCS par rapport à $\text{Me}_2\text{HSiCl}_2$ (référence = 1) s'établit comme suit :



Industriellement, la production de MeSiCl_3 est largement supérieure aux
5 besoins. Le souhait des industriels serait donc de valoriser MeSiCl_3 . Les hydrogénométhylchlorosilanes Me_2HSiCl et MeHSiCl_2 étant très recherchés, on peut envisager de les produire à partir des méthylchlorosilanes Me_2SiCl_2 et MeSiCl_3 respectivement qui sont très disponibles et peu coûteux.

C'est ainsi qu'ont été proposés divers procédés d'hydrogénolyse de liaisons
10 Si-Cl compris dans des **ahs** par l'hydrogène moléculaire, selon les réactions suivantes :



Ces réactions sont catalysées par au moins un composé métallique.

Parmi les procédés connus d'hydrogénation des alkylhalogénosilanes, en
15 particulier des méthylchlorosilanes, on peut citer celui décrit dans le brevet US N° 5 329 038, selon lequel on procède à l'hydrogénation de diméthylchlorosilane à l'aide de gaz hydrogène, en présence d'aluminium et d'un catalyseur choisi dans le groupe comprenant le cuivre, l'étain, le zinc ou les dérivés de ces métaux.

La demande de brevet européen N° 714 900 décrit l'hydrogénation
20 catalytique en phase vapeur d'alkylhalogéno(chloro)silanes pour produire des alkylhydrogénéhalogéno(chloro)silanes, en présence d'un catalyseur métallique choisi dans le groupe comprenant le palladium, le platine, le ruthénium, éventuellement supporté sur charbon actif et/ou sur oxyde d'aluminium et/ou sur oxyde de titane et/ou de silicium. Plus précisément, cette demande européenne décrit la transformation de
25 Me_2SiCl_2 en Me_2HSiCl , MeHSiCl_2 et Me_3SiCl . Les catalyseurs mis en oeuvre dans les exemples sont respectivement le palladium sur charbon activé, le platine sur charbon activé et le ruthénium sur alumine. L'hydrogène gazeux est mélangé au Me_2SiCl_2 se présentant lui aussi sous forme gazeuse. Les températures réactionnelles sont de 340 et de 400°C sous des pressions de 2, 6 et 10 bars. Il est à noter que pour obtenir une
30 sélectivité en MeHSiCl_2 de l'ordre de 50%, il est nécessaire selon ce procédé de mettre en oeuvre des pressions de 6 et 10 bars qui sont relativement difficiles à gérer au niveau industriel.

La demande de brevet européen N° 714 901 possède le même contenu que la demande EP N° 714 900 étudiée ci-dessus, à la différence près que le catalyseur d'hydrogénation mis en oeuvre est cette fois l'acide hexachloroplatinique.

Dans un tel état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer un procédé de préparation d'alkylhydrogénéhalosilanes **ahhs**,
5 en particulier des monosilanes du genre méthylhydrogénéochlorosilanes, par hydrogénation catalytique d'alkylhalosilanes (**ahs**) du type méthylchlorosilane, en présence d'un catalyseur métallique, un tel procédé se devant de permettre l'obtention de sélectivités élevées en alkylhydrogénéhalosilanes, (en particulier en
10 méthylhydrogénéochlorosilanes) sans qu'il soit pour autant nécessaire d'avoir recours à des conditions drastiques et peu industrielles de mise en oeuvre (haute pression).

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'hydrogénation catalytique en phase vapeur d'alkylchlorosilanes, en particulier de méthylchlorosilanes, en alkylhydrogénéhalosilanes, en particulier
15 méthylhydrogénéochlorosilanes, qui soit simple à réaliser et économique.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de valorisation de MeSiCl_3 , par hydrogénation catalytique en phase vapeur de ce sous-produit de la synthèse directe, aux fins d'obtenir du MeHSiCl_2 qui peut être utilement exploité dans la production de motifs siloxyles D greffables ou bien encore transformé
20 en MeHSiCl par redistribution de chlore à partir de Me_3SiCl . (FR N°96 07 559 et 97 16 047).

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'alkylhydrogénéhalosilanes (e.g. méthylhydrogénéochlorosilanes) en hydrogénant un alkylhalosilane (e.g. méthylchlorosilane), à l'aide de
25 gaz hydrogène en présence d'un catalyseur métallique ayant pour caractéristique d'être particulièrement performant et sélectif en MeH et d'être par ailleurs d'un faible coût de revient et obtainable à l'échelle industrielle sous forme homogène.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'**ahhs** par hydrogénation catalytique d'**ahs**, en présence d'un catalyseur
30 métallique, ce procédé se devant de remédier aux inconvénients des procédés selon l'art antérieur .

S'étant fixés ces objectifs, parmi d'autres, les inventeurs ont eu le mérite de sélectionner, après de longues et laborieuses recherches et expérimentations, un catalyseur spécifique ruthénium/étain permettant d'atteindre tous les objectifs susvisés notamment en termes de sélectivité en alkyhydrogénéohalosilanes (MeHSiCl₂).

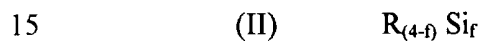
5 D'où il s'ensuit que la présente invention concerne un procédé de préparation d'alkylhydrogénéohalosilanes (**ahhs**) de formule (I) :



dans laquelle :

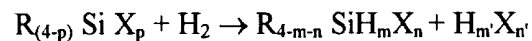
- R représente indépendamment un alkyle, de préférence un alkyle
10 linéaire ou ramifié, en C₁-C₆, et plus préférentiellement encore un méthyle,
- X représente indépendamment un halogène, de préférence le chlore;
- m, n = 1 ou 2 et m + n ≤ 3

par hydrogénation catalytique d'alkylhalogénosilanes (**ahs**) de formule (II) :



avec f = 1, 2 ou 3,

selon la réaction :



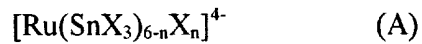
avec n' + n = p et m' = 0 ou 1;

20 en présence d'un catalyseur métallique, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un agent catalytique bimétallique Ruthénium/Étain.

L'un des fondements de la présente invention est donc la sélection d'un catalyseur métallique particulier, qui permet d'atteindre des sélectivités en MeHSiCl₂
25 élevées lorsque le produit de départ à hydrogéner est constitué par du MeSiCl₃.

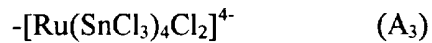
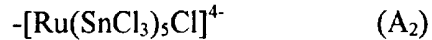
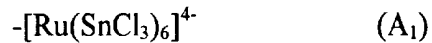
L'agent catalytique sélectionné dans le procédé de l'invention peut être avantageusement défini au travers de son procédé d'obtention. C'est ainsi que, de manière préférentielle, cet agent catalytique est obtenu la réduction d'un complexe du ruthénium ayant une électrovalence -4 et un nombre de coordination de 6, les
30 coordinats étant soit un atome d'halogène, soit un anion d'un halogénure d'étain.

De manière plus préférentielle encore, le complexe répond à la formule (A) suivante



dans ladite formule (A), s représente un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome et n est un nombre variant de 0 à 2, et de préférence égal à 1.

5 Suivant une disposition avantageuse du procédé de l'invention, on retient en pratique les complexes suivants à titre d'agents catalytiques :



10 Le complexe halogéné du Ruthénium et de l'étain, sélectionné conformément à l'invention et répondant préférentiellement aux formules (A₁) à (A₃), a pour avantage non négligeable d'être de bonne qualité lorsqu'il est obtenu comme indiqué ci-dessus.

 De manière plus précise et plus avantageuse, ce complexe peut être
15 produit par réaction d'un halogénure de ruthénium et d'un halogénure d'étain, en présence d'un acide.

 En pratique et sans que cela ne soit limitatif, l'halogénure de ruthénium est un halogénure de ruthénium III, sous forme anhydre ou hydratée, de préférence un chlorure de ruthénium III, et l'halogénure d'étain II, sous forme anhydre ou hydratée,
20 est de préférence le chlorure d'étain II.

 Pour plus de détails sur l'agent catalytique ruthénium/étain utilisé dans le procédé de l'invention, on se référera à la demande de brevet FR 9 513 185, qui décrit largement cet agent catalytique en termes d'obtention et de structure.

25 Suivant un mode préféré de mise en oeuvre du procédé d'hydrogénation catalytique selon l'invention, on a recours à un catalyseur qui comprend au moins un support solide imprégné par au moins un agent catalytique tel que défini supra par son mode d'obtention.

Toujours selon ce mode préféré de mise en oeuvre, il est avantageux que le support soit sous forme de poudre, de billes, de granulés, d'extrudés, entre autres.

30 En pratique, le support est choisi parmi les oxydes de métaux, de préférence, les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, les charbons actifs et les résines.

Dans le souci d'optimisation du procédé selon l'invention, il est préférable que le catalyseur ait une concentration en ruthénium [Ru] définie comme suit en % poids sur sec ;

- 5 de préférence $0,1 \leq [\text{Ru}] \leq 20$
 et plus préférentiellement encore $0,4 \leq [\text{Ru}] \leq 10$
 et plus préférentiellement encore $1 \leq [\text{Ru}] \leq 8$.

Dans le contexte de la sélection du catalyseur conformément à l'invention, il est intéressant que le ratio molaire Sn/Ru du catalyseur soit défini comme suit :

- 10 de préférence $0,1 \leq \text{Sn/Ru} \leq 30$
 et plus préférentiellement encore $0,4 \leq \text{Sn/Ru} \leq 10$
 et plus préférentiellement encore $1 \leq \text{Sn/Ru} \leq 8$.

S'agissant des autres paramètres de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, il est utile de préciser que l'on effectue, de préférence, l'hydrogénation des **ahs** (II) en **ahhs** (I) à une température réactionnelle. θ_r définie comme suit en °C :

- 15 $200 \leq \theta_r \leq 600$
 de préférence $400 \leq \theta_r \leq 500$

Concernant la pression réactionnelle privilégiée conformément à l'invention, on peut préciser qu'elle est en pratique inférieure à 2 bars et, de préférence, correspond sensiblement à la pression atmosphérique.

- 20 Sur le plan de la stoechiométrie de la réaction au coeur du procédé suivant l'invention, on fait, de préférence, en sorte qu'elle soit telle que le ratio H_2/ahs (II) se définisse comme suit en équivalents :

- $1 \leq \text{H}_2/(\text{II}) \leq 100$
 de préférence $10 \leq \text{H}_2/(\text{II}) \leq 20$

- 25 Selon une disposition pratique préférée de l'invention, on réalise l'hydrogénation du **ahs** (II) en phase vapeur par catalyse hétérogène.

- Il est clair que dans une logique industrielle, il est préférable que le procédé selon l'invention soit mis en oeuvre en continu en prenant des dispositions telles que le débit gazeux des réactifs mis en oeuvre, par exemple MeSiCl_3 et gaz hydrogène, soient tels que le temps de contact T_c desdits réactifs H_2 et **ahs** (II) avec le catalyseur soit :
- 30

→ compris entre 0,1 et 100 s

→ et plus préférentiellement encore compris entre 0,1 et 10 s.

Avantageusement, on réalise l'hydrogénation du (II) en (I) à la pression atmosphérique.

5 Suivant une variante intéressante de l'invention, le gaz hydrogène réactif mis en oeuvre est mélangé à au moins un diluant gazeux, choisi de préférence parmi les gaz inertes, l'azote étant plus particulièrement préféré.

En pratique, le ou les gaz diluants peuvent représenter par exemple de 40 à 60% en volume du réactif gazeux hydrogéné, de préférence environ 50%.

10 En ce qui concerne le substrat **ahs** (II) à hydrogéner, il s'agit de préférence de MeSiCl_3 que l'on transforme en $\text{MeHSiCl}_2 + \text{HCl}$.

Le procédé selon l'invention, offre du fait de la sélectivité en MeH qu'il permet d'atteindre, une voie de valorisation intéressante de sous-produit de la synthèse directe à faible valeur ajoutée, tels que MeSiCl_3 .

15 Cela n'exclut pas pour autant que le procédé de l'invention puisse s'appliquer au Me_2SiCl_2 , sachant que dans un tel cas, ce n'est évidemment pas la valorisation qui est visée.

Le choix du dispositif approprié pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention est une démarche tout à fait à la portée de l'homme du métier.

20 En tout état de cause, les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre l'invention et de percevoir tous ses avantages et variantes de mise en oeuvre. En outre, ces exemples fournissent une illustration du type de dispositif qui peut convenir pour la mise en oeuvre du procédé.

25 EXEMPLE 1 : hydrogénation catalytique en phase vapeur de CH_3SiCl_3 (**ahs** (II) = Me) en $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (**ahs** (I) = MeH)

1.1 Préparation du catalyseur Ru/Sn supporté par une poudre de silice

30 Dans un tricol, on introduit 5,04 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ comprenant 42% en poids de ruthénium et 27,7 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 180 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3N.

On chauffe en agitant à 90°C pendant 1 heure.

On refroidit ensuite cette solution à 20°C.

On ajoute ensuite 40 g de silice Degussa 0 X 50 (surface spécifique = 50m²/g et taille moyenne des particules primaires de 40 nm) et 400 ml d'eau.

Le précipité est filtré, lavé à l'eau.

5 Le gâteau est ensuite malaxé et extrudé.

Les extrudés sont ensuite séchés à l'air, jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Le catalyseur est ensuite traité par l'hydrogène à 450°C sous courant d'hydrogène pendant 4 heures.

10 On obtient un catalyseur formé par une poudre [Ru(SnCl₃)₃Cl]⁵⁻ sur SiO₂ dans lequel [Ru] = 5% en poids sec par rapport à la masse totale du catalyseur et Sn/Ru = 6

En faisant varier les proportions, on modifie à volonté [Ru] et Sn/Ru

15 1.2 Appareillage et méthodologie

On utilise un réacteur en verre constitué par une colonne incluse au sein de moyens de chauffage à θ_r constitués par un four électrique régulé par EURO THERM. La tête de cette colonne présente un conduit d'alimentation en Me et un conduit d'alimentation en H₂.

20 Le culot de cette colonne est conformé en conduit d'évacuation du mélange des gaz produits.

La moitié inférieure de la colonne comprend un lit catalytique fixe disposé dans la lumière de la colonne. Ce lit comprend 3 couches superposées de quartz (5 ml), de catalyseur [Ru(SnCl₃)₃Cl]⁵⁻ sur SiO₂ obtenu en 1.1 supra (5 ml) et de quartz (5 ml) respectivement.

25 Un thermomètre est prévu pour mesurer θ_r à l'intérieur du lit catalytique.

Les périphériques associés à l'entrée de la colonne sont des sources de H₂ et de Me et des moyens d'injection de H₂ et de Me (II) selon des débits contrôlés (seringue + pousse-seringue), (bouteille de H₂ sous pression). Les périphériques associés à la sortie de la vanne et la colonne sont des moyens de refroidissement du mélange réactionnel gazeux produit (piège à glace et à carboglace) pour le condenser en liquide.

Les paramètres réactionnels sont :

- θ_r ,

- [Ru]

- Sn/Ru

- 5
- débit en Me (II) par exemple : 0,5 ml/heure
 - débit en H₂ par exemple : 600 ml/heure
 - volume (V) de catalyseur \approx 5 ml pour tous les essais
 - le temps de contact T_e du mélange de réactif H₂ et Me avec le catalyseur

dépend des débits en H₂ et Me (II) et se détermine comme indiqué ci-après :

10 $V_1 = \text{Volume Me (II) à } \theta_r \text{ (ml/s)}$

$$V_2 = \text{Volume H}_2 \text{ à } \theta_r \text{ (ml/s)}$$

$$V = \text{Volume catalyseur (ml)}$$

$$T_e = \frac{V}{V_1 + V_2} \text{ (s)}$$

EXEMPLE 2 : Essais comparatifs 1C, 2C et 3C et essais 4 à 12

- 15 Les analyses par chromatographie sont effectuées par chromatographie phase gazeuse.

La tableau 1 ci-après donne les conditions réactionnelles et les résultats obtenus.

TABLEAU I

N° Essai	Catalyseur			θ_r °C	débit H ₂ ml/h	débit Me ml/h	T _c s	$\frac{H_2}{Me}$	Analyse produits (mmoles)				RTMeH % (I)	RTSiCl %	RTMe %
	Nature	[Ru]%	Sn/Ru						MeH (I)	SiCl ₄	Me ₂	total			
1 c	Pd 5%/C			450	6 000	0,4	1,12	73	16,522	63,706	28,915	109,142	15,14	58,37	26,49
2 c	Ru seul	100	0	450	6 000	0,5	1,12	77	0,426	0,000	25,279	25,705	1,60	0,00	93,84
3 c	Ru seul	100	0	450	6 000	0,5	1,12	76	0,391	0,000	12,240	12,632	3,10	0,00	96,90
4	Ru/Sn	5	6	450	6 000	0,4	1,12	76	15,217	4,559	15,736	35,513	42,85	12,84	44,31
5	Ru/Sn	5	6	450	6 000	0,4	1,12	74	15,339	5,341	14,589	35,269	43,49	15,14	41,36
6	Ru/Sn	5	6	450	6 000	0,4	1,12	77	19,904	4,518	15,101	39,523	50,36	11,43	38,21
7	Ru/Sn	5	6	450	6 000	0,4	1,12	80	15,539	4,247	14,116	39,902	45,83	12,53	41,64
8	Ru/Sn	5	6	450	6 000	0,4	1,12	79	18,539	3,935	13,969	36,443	50,87	10,80	38,33
9	Ru/Sn	5	6	450	6 000	0,4	1,12	79	20,287	4,429	14,039	38,755	52,35	11,43	36,22
10*	Ru/Sn	5	6	450	3 000 d'H ₂ et 3 000 de N ₂	0,4	1,12	77	11,035	4,165	13,558	28,758	38,37	14,48	47,15
11	Ru/Sn	5	6	450	6 000	0,4	1,79	81	15,313	3,494	12,876	31,683	48,33	11,03	40,64
12	Ru/Sn	5	6	450	6 000	0,4	1,79	79	16,487	6,535	15,814	38,836	42,45	16,83	40,72

* le débit de gaz est constitué par 3 000 ml d'hydrogène et 3 000 ml d'azote.

REVENDICATIONS

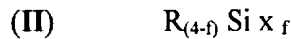
5 **1** - Procédé de préparation d'alkylhydrogénohalosilanes (**ahhs**) de formule **(I)** :



dans laquelle :

- R représente indépendamment un alkyle, de préférence un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁-C₆, et plus préférentiellement encore un méthyle,
- X représente indépendamment un halogène, de préférence le chlore;
- m, n = 1 ou 2 et m + n ≤ 3

par hydrogénation catalytique d'alkylhalogénosilanes (**ahs**) de formule **(II)** :



15 avec f = 1, 2 ou 3,

selon la réaction :



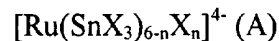
avec n' + n = p et m' = 0 ou 1 ;

en présence d'un catalyseur métallique,

20 caractérisé en ce que le catalyseur comprend un agent catalytique bimétallique Ruthénium/Étain.

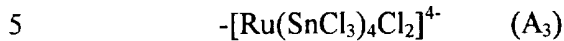
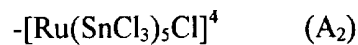
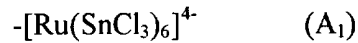
25 **2** - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent catalytique est obtenu la réduction d'un complexe du ruthénium ayant une électrovalence ⁻⁴ et un nombre de coordination de 6, les coordinats étant soit un atome d'halogène, soit un anion d'un halogénure d'étain.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le complexe répond à la formule (A) suivante



30 dans ladite formule (A), s représente un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome et n est un nombre variant de 0 à 2, et de préférence égal à 1.

4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le complexe répond à la formule (A) suivante :



5 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que l'on prépare le complexe par réaction d'un halogénure de ruthénium et d'un halogénure d'étain, en présence d'un acide.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'halogénure de ruthénium est un halogénure de ruthénium III, sous forme anhydre ou hydratée, de préférence un chlorure de ruthénium III, et l'halogénure d'étain II, sous forme anhydre ou hydratée, est de préférence le chlorure d'étain II.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un support solide imprégné par au moins un agent catalytique tel que défini par son mode d'obtention dans l'une quelconque des revendications 2 à 6.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le support est sous forme de poudre, billes, granulés, extrudés.

9 - Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé par le fait que le support est choisi parmi les oxydes de métaux, de préférence, les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, les charbons actifs et les résines.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le catalyseur à une concentration en ruthénium [Ru] définie comme suit en % poids sur sec;

25
$$0,1 \leq [\text{Ru}] \leq 20$$

de préférence
$$0,4 \leq [\text{Ru}] \leq 10$$

et plus préférentiellement encore
$$1 \leq [\text{Ru}] \leq 8$$

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le ratio molaire Sn/Ru du catalyseur se définit comme suit :

30
$$0,1 \leq \text{Sn/Ru} \leq 30$$

de préférence
$$0,4 \leq \text{Sn/Ru} \leq 10$$

et plus préférentiellement encore $1 \leq \text{Sn/Ru} \leq 8$

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on effectue l'hydrogénation du **ahs (II)** en **ahhs (I)** à une température réactionnelle θ_r définie comme suit en °C :

5
$$200 \leq \theta_r \leq 600$$

de préférence
$$400 \leq \theta_r \leq 500$$

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on fait en sorte que la stoechiométrie de la réaction soit telle que le ratio $\text{H}_2/\text{ahs (II)}$ se définisse comme suit en équivalents :

10
$$1 \leq \text{H}_2/(\text{II}) \leq 100$$

de préférence
$$10 \leq \text{H}_2/(\text{II}) \leq 20$$

14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on réalise l'hydrogénation du **ahs (II)** en phase vapeur par catalyse hétérogène.

15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en continu et en ce que le temps de contact T_c des réactifs H_2 et **ahs (II)** avec le catalyseur est :

→ compris entre 0,1 et 100 s

→ et plus préférentiellement encore compris entre 0,1 et 10 s.

16 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'on réalise l'hydrogénation du **(II)** en **(I)** à la pression atmosphérique.

17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le gaz H_2 mis en oeuvre est mélangé à au moins un diluant gazeux, choisi de préférence parmi les gaz inertes, l'azote étant plus particulièrement préféré.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 569020
FR 9816693

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, A	EP 0 714 900 A (HÜLS AG) 5 juin 1996 (1996-06-05) * le document en entier * -----	1
A	FR 2 342 981 A (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 30 septembre 1977 (1977-09-30) * le document en entier * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 août 1999		Rinkel, L
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C13)