

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :  
**MA 53694 A1**

(51) Cl. internationale :  
**C07C 31/04; C07C 29/153**

(43) Date de publication :  
**28.02.2022**

---

(21) N° Dépôt :  
**53694**

(22) Date de Dépôt :  
**10.12.2019**

(30) Données de Priorité :  
**28.12.2018 DE 10 2018 133 689.6**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
**PCT/EP2019/084355 10.12.2019**

(71) Demandeur(s) :  
**CREATIVEQUANTUM GMBH, Am Studio2, 12489 Berlin (DE)**

(72) Inventeur(s) :  
**CHECINSKI, Marek Pawel ; BELLER, Matthias ; RYABCHUK, Pavel ; JUNGE, Kathrin**

(74) Mandataire :  
**SABA & CO., TMP**

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE MÉTHANOL**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de réaction catalysée de CO et de H<sub>2</sub>. Le catalyseur est un métal de transition en tant qu'ion central et au moins un ligand basique de Lewis. Conjointement avec au moins un promoteur nucléophile, CO et H<sub>2</sub> sont convertis en méthanol en tant que produit.

## RESUME

**5 Procédé de production de méthanol**

L'invention concerne un procédé de réaction catalysée du CO et du H<sub>2</sub>. Le catalyseur est un métal de transition comme ion central et au moins un ligand basique de Lewis. Avec au moins un promoteur nucléophile, le CO et le H<sub>2</sub> sont convertis en méthanol en tant que produit.

**Procédé de production de méthanol**

La présente invention concerne un procédé pour la réaction catalysée du CO et H<sub>2</sub> avec un complexe catalytique contenant un métal de transition comme ion central et au moins un ligand basique de Lewis ainsi qu'un promoteur nucléophile  
5 pour obtenir le produit méthanol.

Le méthanol est un produit chimique répondant à la formule CH<sub>3</sub>OH (un groupe méthyle lié à un groupe hydroxyle, souvent abrégé en MeOH). Il s'agit d'un  
10 composant clé de l'industrie chimique. Il peut non seulement être utilisé comme composant de carburant, mais aussi comme élément de base dans les industries chimiques, avec un volume de production de plus de 100 millions de tonnes métriques en 2018.

Cependant, l'un des inconvénients de tous les mécanismes réactionnels connus est que la réaction doit être réalisée dans des conditions relativement difficiles, notamment à des températures supérieures à 250°C et à des pressions élevées, supérieures à 100 bars. Les procédés actuels sont donc très gourmands en énergie, ce qui est problématique d'un point de vue économique et  
15 environnemental. En réduisant la consommation d'énergie, Opex et Carpex peuvent réduire les coûts et améliorer la durabilité du processus.  
20

L'invention a donc pour objet de proposer un procédé de production de méthanol dont le besoin énergétique est nettement inférieur à celui du procédé connu dans  
25 l'état de la technique.

Cette tâche est résolue par un procédé ayant les caractéristiques de la revendication 1.

30 Un tel procédé permet de convertir du CO et H<sub>2</sub> en un complexe catalytique ayant un métal de transition comme ion central et un ligand de type base de Lewis. La réaction a également lieu en présence d'un promoteur nucléophile.

Dans cette invention, une approche conceptuellement nouvelle de l'hydrogénation du monoxyde de carbone est révélée. Ce procédé prévoit la capture du CO et sa transformation par un promoteur sous une atmosphère contenant du H<sub>2</sub> en formamide ou en formiate de méthyle, puis l'hydrogénation de l'intermédiaire résultant en une seule étape du procédé, c'est-à-dire en méthanol. La fixation du CO peut être réalisée avec divers promoteurs nucléophiles comme les amines et les hétérocycles azotés. Quant à l'hydrogénolyse des amides ou du formiate de méthyle, elle peut être favorisée par le Mn, le Fe et le Ru

10

Le chemin de réaction potentiel est décrit comme suit:

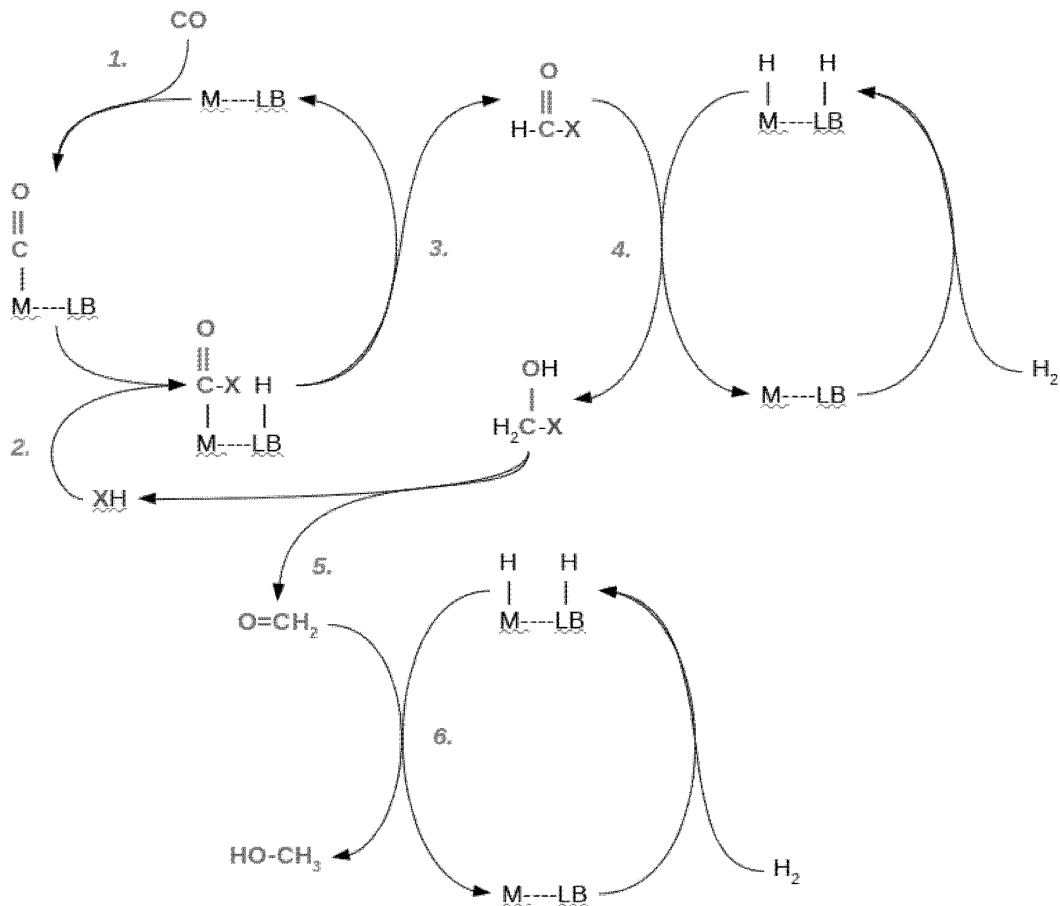


Figure 1: Schéma de réaction pour une réalisation selon l'invention

1. Ajout du CO à l'ion métallique
  2. Séparation de la liaison X-H du promoteur assisté par une base de Lewis et addition au CO suivie d'une élimination du H-X carbonylé sous forme de H-CO-X
  - 5 3. Élimination du H-CO-X
  4. Hydrogénation du H-CO-X par le catalyste
  5. Élimination du formaldéhyde
  6. Hydrogénation du formaldéhyde en méthanol
- 10 Dans cette voie de réaction, le centre actif du catalyseur M-LB et du promoteur X-H est crucial pour la réaction.

La découverte clé qui permet la synthèse du méthanol était de trouver une combinaison appropriée de catalyseur et de promoteur, qui serait compatible avec le CO et produirait du méthanol sous une atmosphère contenant du H<sub>2</sub>. Ainsi, dans la phase initiale de cette étude, l'efficacité de divers complexes de métaux de transition et de ligands basiques de Lewis pour cliver les amides en amine et méthanol, ou les esters en alcool avec des mélanges H<sub>2</sub>/CO a été étudiée.

20 Il est essentiel pour l'invention que l'ensemble de la réaction se déroule avec un seul mélange et ne nécessite pas d'étapes séparées dans le temps et/ou localement.

En outre, le processus peut être réalisé en tant que processus discontinu ou continu.

Il est possible d'avoir des composés supplémentaires dans le mélange réactionnel, notamment du CO<sub>2</sub>. Cela permet d'utiliser du gaz de synthèse provenant de différentes sources, comme la réaction inverse de déplacement de gaz vers l'eau, sans aucune étape de nettoyage.

Le catalyseur est un catalyseur métallique avec la structure de plomb M-LB, dans laquelle M est un ion métallique et LB est le centre d'au moins une base de Lewis. Dans sa forme la plus simple, le catalyseur peut être décrit comme  $(M_xN_y)$  ( $x = 1-4$ ,  $y = 1-2$ ) qui est représenté sur la figure 2:

5



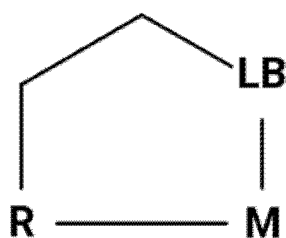
Figure 2

10

Dans cette forme la plus simple, le catalyseur est généralement un composé solide sans aucun ligand.

15

Cependant, les complexes organométalliques tels qu'illustrés à la figure 3 sont également possibles, dans lesquels M est un ion métallique et LB est le centre d'au moins une base de Lewis. R est au moins un ligand comprenant au moins un atome choisi dans un groupe comprenant N, P, O ou S. Dans cette variante, LB contient au moins un atome choisi dans un groupe comprenant N, P, O, S ou C, indépendant de l'atome du ligand. R et LB peuvent être liés par exemple par une chaîne en  $C_2$  ( $-C_2H_4-$ ) ou  $C_3$  ( $-C_3H_6-$ ). Les ligands chélateurs sont particulièrement préférés. Selon ce schéma ( figure 3 ), le ligand pourrait également être l'ortho-Aminoaniline.



20

Figure 3

25

La figure 4 montre d'autres complexes organométalliques avec deux ligands différents. Selon ce schéma, le ligand pourrait aussi être par exemple un dérivé d'ortho-Aminoaniline avec un troisième reste chélateur.

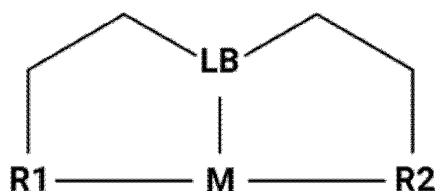


Fig. 4

De façon particulièrement préférée, un système avec un ion métallique choisi dans le groupe Mn, Fe, Cr, Mo, W, Re, Co, Rh, Ir, Ni et Pd une base de Lewis  
5 contenant au moins un atome d'azote et R, R1 et/ou R2 contenant chacun au moins un atome de phosphore, d'azote ou de soufre.

Le ligand peut être un complexe de type pince. Il peut être choisi dans le groupe  
10 de type pince de PNP, dans lequel  $R1 = P(iPr)_2$ ,  $R2 = P(iPr)_2$ , et  $LB = NH$ . D'autres groupes de type pince seraient le PNN, NNN, NNS ou NNC, dans lesquels P pourrait être  $P = PPh_2$ ,  $PEt_2$  et N pourrait être  $N = NH_2$ ,  $NEt_2$ , Pyridine, Pyrrole, Indole, Isoindole, Imidazol, Benzimidazol, Aniline et S pourrait être  $S = SMe$ ,  $SEt$ ,  $SPh$ .

15

Le métal de transition est un ion choisi dans le groupe constitué par le manganèse, le fer, le molybdène, le chrome, le cobalt, le ruthénium, le rhodium, le nickel ou le palladium, dans lequel le manganèse, le fer ou le molybdène en  
particulier démontrent de bonnes capacités. Surtout, l'utilisation du manganèse  
20 comme ion central présente des constantes catalytiques élevées (Turnover number, TON).

Il est également préférable que la procédure soit réalisée en présence d'une base, ce qui permet en outre une stabilisation de la coordination au niveau de l'ion  
25 central et/ou une déprotonation. En particulier, il a été constaté que l'hydroxyde et/ou l'oxyde alcalin d'au moins un des éléments Lithium, Sodium, Potassium ou Calcium peuvent être utilisés.

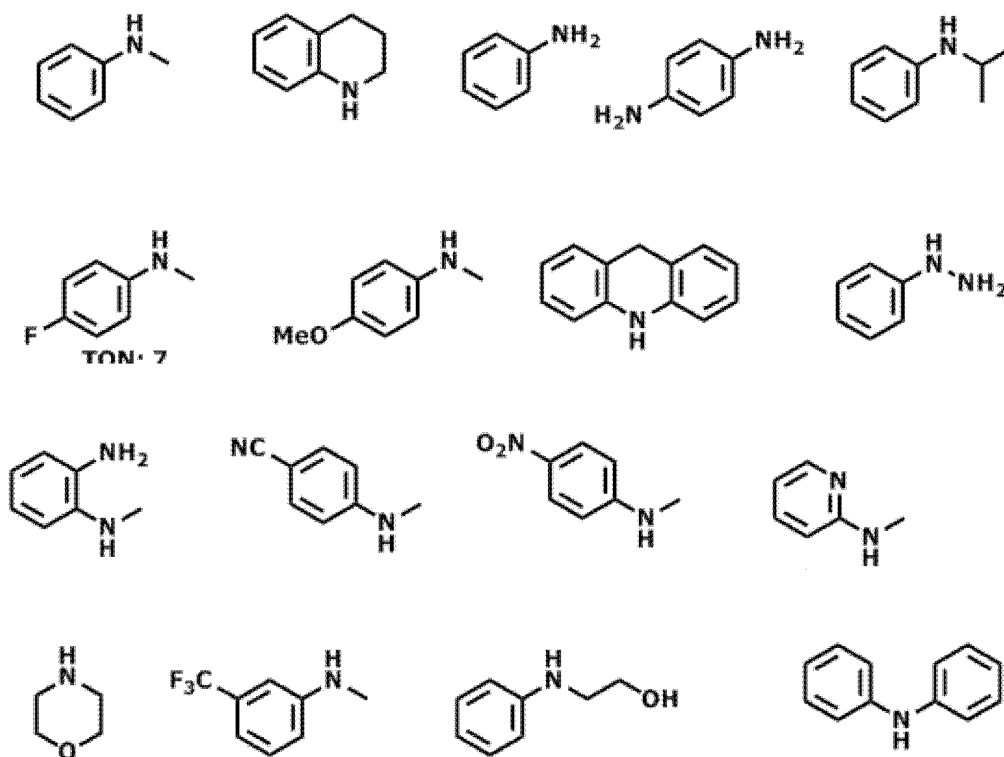
Il a été constaté que le promoteur joue un rôle important dans le processus d'hydrogénation du CO. En particulier, les promoteurs tels que les amines primaires et secondaires, les anilines primaires et les hétérocycles azotés : pyrroles, indoles, imidazoles, carbazoles, benzimidazoles se sont révélés actifs.

5

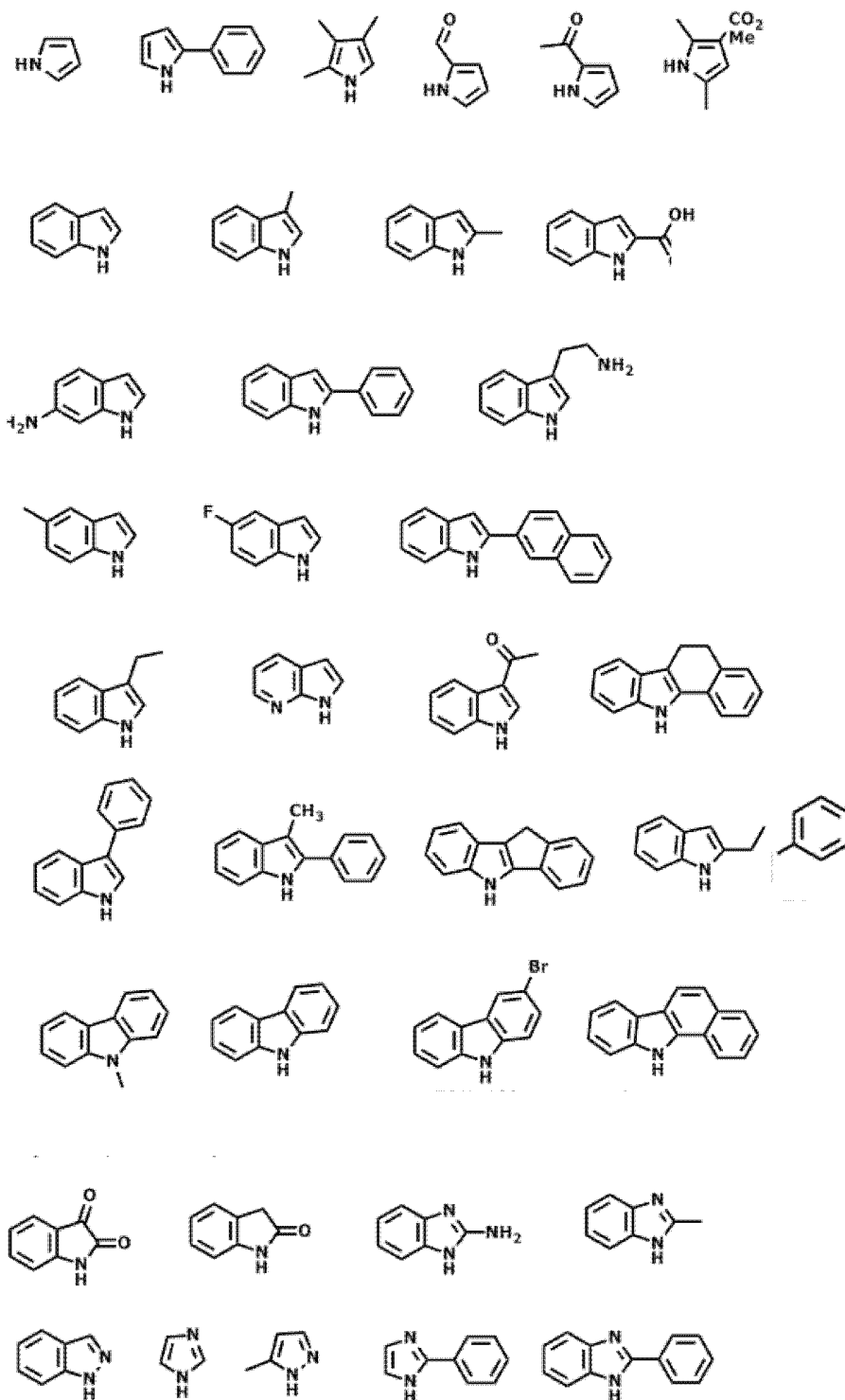
Les promoteurs qui présentent un TON supérieur à 50, sont particulièrement intéressants, car ils indiquent que la quantité de méthanol produite dépasse la quantité de promoteur azoté. Les promoteurs les plus efficaces sont les anilines secondaires, les pyrroles, les indoles et les carbazoles.

10

En principe, les promoteurs suivants ont été testés avec succès:







Il a également été démontré qu'un rapport  $r_1$  entre promoteur et base compris entre 1:1 et 3:1 et/ou un rapport  $r_2$  entre base et catalyseur compris entre 25:1 et 100:1 est particulièrement favorable. Les taux de rotation (TON) les plus élevés ont été trouvés ici.

5

En outre, il s'est avéré particulièrement avantageux de réaliser le procédé à une température inférieure à 160 °C. La température de l'échantillon est donc inférieure à 160 °C. Cela permet de réaliser des économies d'énergie supplémentaires.

10

Il est avantageux que la réaction ait lieu dans un solvant faiblement coordinateur (pour le catalyseur) ou un solvant non polaire. Le cyclohexane est ici particulièrement préféré. Cela permet d'éviter de manière fiable les interactions avec le centre actif du catalyseur.

15

Le CO et le H<sub>2</sub> sont tous deux introduits dans le procédé, de préférence à une pression partielle comprise entre 0,1 et 50 bars. On introduit notamment dans le système du CO à une pression comprise entre 0,1 et 25 bar, de l'hydrogène à une pression comprise entre 30 et 50 bar. L'augmentation de la pression de l'hydrogène légèrement supérieure à celle du CO permet de garantir que l'hydrogénation en aval se déroule effectivement de manière aussi complète que possible. Pour le CO, il n'est pas nécessaire d'augmenter davantage ces pressions.

25

En outre, il est possible de réaliser la réaction catalysée de manière homogène. L'avantage d'une réaction catalysée de manière homogène est l'absence d'effets supplémentaires de transport de matière tels que l'adsorption, la désorption sur des surfaces ou des restrictions supplémentaires dues à une surface limitée.

30

En même temps, cependant, il est également concevable de stabiliser le complexe selon l'invention sur une surface et d'appliquer une réduction catalysée de manière hétérogène. Les avantages de la réaction seraient d'une part qu'elle

correspondre aux procédés utilisés dans l'industrie chimique, de sorte que seul le catalyseur doit être remplacé et les conditions de fonctionnement modifiées, et d'autre part que les procédés catalysés par l'hydrogène facilitent généralement la séparation du catalyseur.

5

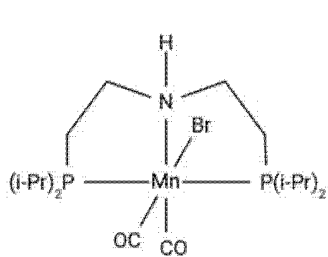
La production de méthanol à partir de CO et de H<sub>2</sub> à une pression comprise entre 10 et 40 bars est donc particulièrement préférée, la pression de chaque composant étant indépendante de celle des autres. La température est comprise  
10 entre 120 et 150 °C. Le catalyseur est présent à une concentration comprise entre 1 et 10 mmol. Un complexe manganèse-PNP est utilisé comme catalyseur. En outre, 0,2 à 1 mmol d'aniline sont utilisés comme promoteurs ou 0,1 à 0,5 mmol sont utilisés comme base. Toute la réaction est effectuée dans du cyclohexane.

15 Les exemples suivants montrent des aspects individuels de l'invention. Toutes les caractéristiques décrites et/ou représentées, individuellement ou en combinaison, constituent l'objet de la demande, indépendamment du fait qu'elles soient représentées dans les revendications ou qu'il y soit fait référence.

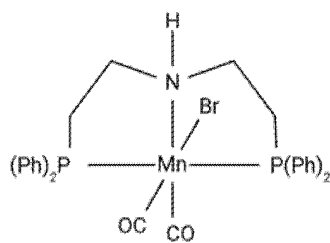
#### 20 **Autres catalyseurs identifiés**

Selon le chemin de réaction identifié, d'autres catalyseurs ont pu être identifiés par des cribles virtuels à haut débit de mécanique quantique. Les étapes les plus importantes de la réaction sont l'énergie libre de l'addition du promoteur au  
25 complexe carbonyle (étape 2 du schéma) et l'énergie libre de la barrière de transition (TS) de l'élimination du formamide (étape 3 du schéma).

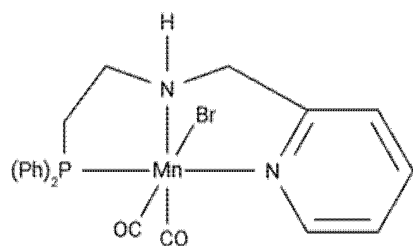
- 10 -



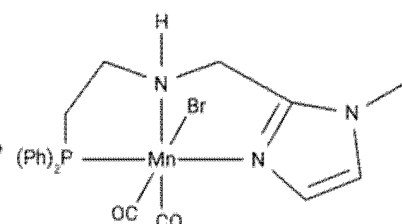
Mn-1



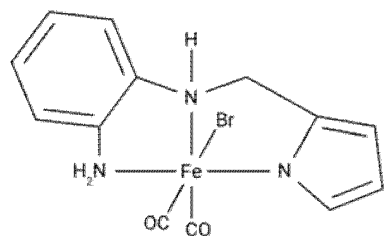
Mn-2



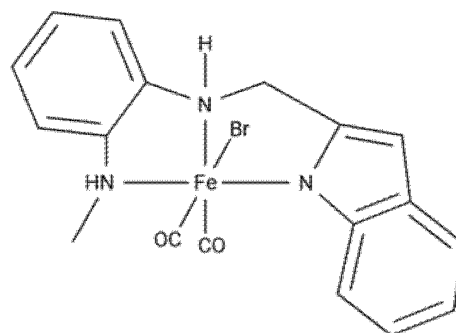
Mn-3



Mn-4



Fe-5



Fe-6

5

Promoteur	Catalyseur	Etape 2 - $dG^\circ$ [kJ/mol]	Etape 3 (TS) - $dG^{\ddagger}$ [kJ/mol]
Aniline	Mn-1	-34	176
Pyrrole	Mn-1	-2	150
Pyrrole	Mn-2	-8	156
Pyrrole	Mn-3	8	113
Pyrrole	Mn-4	8	125

Aniline	Mn-3	-27	142
3-Me-Indole	Mn-3	1	112
Aniline	Fe-5	-30	120
Aniline	Fe-6	-29	120

**Procédure générale pour l'hydrogénation d'amides avec des complexes de manganèse utilisant CO/H<sub>2</sub>**

5

Un flacon de 8 mL séché à la flamme et muni d'un barreau d'agitation magnétique a été chargé avec 5  $\mu$ mmol de Mn-1, 0.25 mmol d'amide et 2 mL de solvant sec. Le flacon a été bouché avec un septum et le mélange a été agité pendant 10 secondes. Puis le mélange réactionnel a été purgé avec Ar pendant 30 secondes et 0,125 mmol de base (t-BuOK) a été ajouté. Le septum a été percé avec une aiguille et le flacon a été placé dans un autoclave de 300 mL. L'autoclave a été purgé avec du monoxyde de carbone 5 fois (5-7 atm) et ensuite pressurisé à 5-20 atm. L'autoclave a été connecté à une ligne d'hydrogène et a été rempli à une pression globale de 50 atm. L'autoclave a été placé dans un bloc d'aluminium préchauffé et agité à 700 rpm à 150°C pendant 20 h. Puis la réaction a été placée dans la glace, refroidie et dépressurisée. Le flacon de réaction a été analysé par GC et RMN, la quantité de méthanol et d'amine correspondante a été déterminée par GC en utilisant le n-hexadécane comme standard.

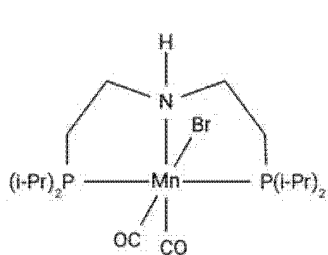
20

**Procédure générale pour la conversion du CO/H<sub>2</sub> en méthanol**

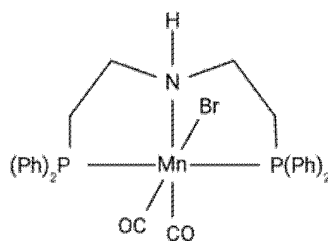
Un flacon de 8 mL séché à la flamme et muni d'un barreau d'agitation magnétique a été chargé avec 5 μmol de Mn-1, 0,25-6,0 mmol de promoteur et 2 mL de solvant sec. Le flacon a été bouché avec un septum et le mélange a été agité pendant 10 secondes. Puis le mélange réactionnel a été purgé avec Ar pendant 30 secondes et 0,125 mmol de base (t-BuOK) a été ajouté. Le septum a été percé avec une aiguille et le flacon a été placé dans un autoclave de 300 mL. L'autoclave a été purgé avec du monoxyde de carbone 5 fois (5-7 atm) et ensuite pressurisé à 20 atm. L'autoclave a été connecté à une ligne d'hydrogène et a été rempli à une pression globale de 50 atm. L'autoclave a été placé dans un bloc d'aluminium préchauffé et agité à 700 rpm à 150°C pendant 20 h. Puis la réaction a été placée dans la glace, refroidie et dépressurisée. Le flacon de réaction a été analysé par GC et RMN, la quantité de méthanol a été déterminée par GC en utilisant le n-hexadécane comme standard.

**Revendications**

1. Un procédé pour la réaction catalysée du CO et du H<sub>2</sub> avec un catalyseur comprenant un métal de transition et au moins un ligand basique de Lewis ainsi qu'au moins un promoteur nucléophile en méthanol en tant que produit.
- 5
2. Le procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est un complexe organométallique avec au moins un ligand, qui présente au moins un atome choisi dans un groupe comprenant N, P, O, et S.
- 10
3. Le procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le ligand est un complexe de type pince.
4. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ion central est un ion choisi dans le groupe comprenant Mn, Fe ou Mo comme ion central.
- 15
5. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans un groupe comprenant les complexes suivants:
- 20

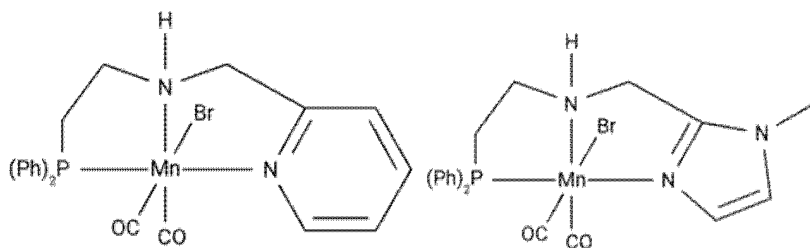


Mn-1

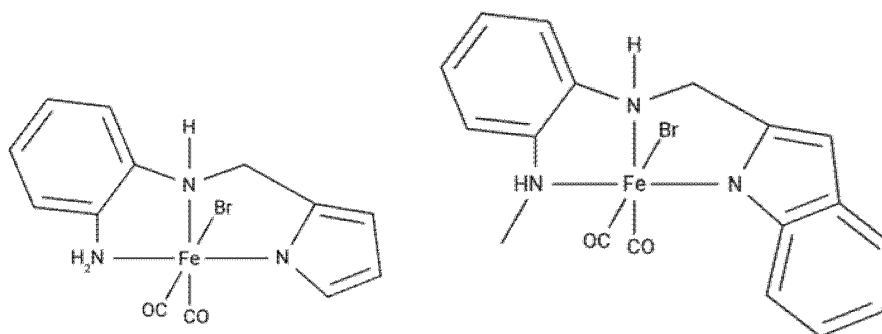


Mn-2

- 14 -



Mn-3Mn-4



Fe-5

Fe-6

5

6. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la procédure soit réalisée en présence d'une base.

10 7. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la base est un hydroxyde et/ou un alcoxyde d'au moins un des éléments suivants : lithium, sodium, potassium ou calcium.

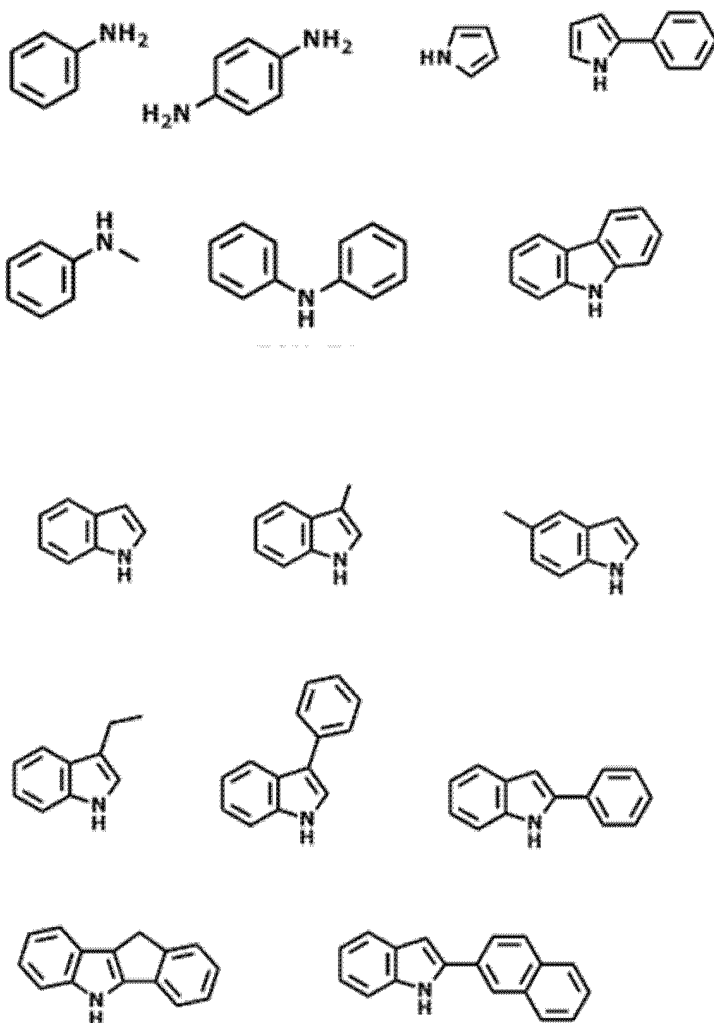
15 8. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le promoteur renferme de l'azote.

20 9. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le promoteur contienne au moins un groupe N-H, particulièrement sélectionné dans un groupe comprenant les amines primaires, les amines secondaires, les anilines primaires, et les hétérocycles azotés,



notamment les pyrroles, les indoles, les imidazoles, les carbazoles et les benzimi-dazoles.

10. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
5 caractérisé en ce que le promoteur est choisi dans un groupe comprenant les composés suivants:



11. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
10 caractérisé en ce que le rapport r1 entre promoteur et base est compris entre 1:1 et 3:1 et/ou le rapport r2 entre base et catalyseur est compris entre 25:1 et 100:1.

12. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que celui-ci est mis en œuvre à des températures inférieures à < 200 °C.

5

13. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit procédé se déroule dans un solvant non polaire, notamment le cyclohexane, est utilisé comme solvant.

10

14. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que tous les composés soient introduits avec une pression partielle comprise entre 0,1 et 40 bars.

15

15. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le méthanol est produit à partir du CO et du H<sub>2</sub> avec une pression comprise entre 0,1 et 40 bars indépendamment l'un de l'autre à une température comprise entre 120 et 150 °C en présence de 1 à 10 μmol d'un complexe Mn-PNP, 0,2-1 mmol d'Aniline et 0,1 à 0,5 tBuOK dans le cyclohexane.

20

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée  
par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 53694	Date de dépôt : 10/12/2019
Déposant : CREATMEQUANTUM GMBH	Date d'entrée en phase nationale : 06/07/2021
	Date de priorité: 28/12/2018
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE MÉTHANOL	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur : S. BENCHEKROUN	Date d'établissement du rapport : 21/01/2022
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
12 Pages
- Revendications  
15

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C 07C 31/04, C 07C 29/153

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US 2003/158270 A1, BROOKHAVEN SCIENCE ASS LLC, 21/08/2003	1, 2, 4, 6-13
A	Tout le document, Exemple 1,6,7,8)	3,5,14-15

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité****Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-15 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 3,5,14-15 Revendications 1, 2, 4, 6-13	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-15 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US 2003/158270 A1

**1. Nouveauté**

Aucun des documents ci-dessus ne divulgue l'ensemble des caractéristiques techniques des revendications 1-15, d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive**

Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche décrit un procédé en phase liquide à basse température pour la production de méthanol à partir de gaz de synthèse à l'aide d'un complexe de métal de transition homogène comprenant un métal de transition choisi dans le groupe constitué de Ni, Pd, Mo, Ru, Fe et leurs mélanges, des ligands de coordination choisis dans le groupe constitué par le chlorure, l'acétylacétonate, le 2,2-dipyridyl, le bis(cyclooctadiène), le 1,10-phénanthroline, le 1,2-bis(diphénylphosphinoéthane) et leurs mélanges, un système solvant méthanol qui peut en outre comprendre un co-solvant choisi dans le groupe constitué par les glymes, les glycols, les éthers de monoglycol, les solvants aminés. La réaction est effectuée en présence d'un alcoxyde métallique (base).

Par conséquent l'objet de la revendication 1 diffère de D1 par le type de catalyseurs.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme la fourniture d'un catalyseur en combinaison avec un promoteur nucléophile.

La solution à ce problème n'est pas inventive. En effet, l'utilisation de ligands comportant au moins l'un des N, P, O et S et l'utilisation de Fe et Mo comme catalyseurs de métaux de

transitions est déjà décrit dans D1 (exemple 1,6,7,8). Aussi l'homme de métier choisira des solvants et des conditions de réactions appropriées.

Par conséquent, l'objet des revendications 1, 2, 4, 6-13 n'implique pas une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

Pour les revendications 3,5,14-15, la solution proposée est considérée comme impliquant une activité inventive étant donné qu'il n'y a aucune incitation dans les documents de l'art antérieur déjà cités qui aurait incité l'homme de métier à utiliser un système catalytique Mn-1 (et les systèmes catalytiques associés) qui fonctionne en utilisant une voie de réaction différente en présence de certains promoteurs contenant NH.

Par conséquent, l'objet des revendications 3,5,14-15 est considéré comme inventif au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée est complétée par la loi 23-13.

### **3- Application industrielle**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.